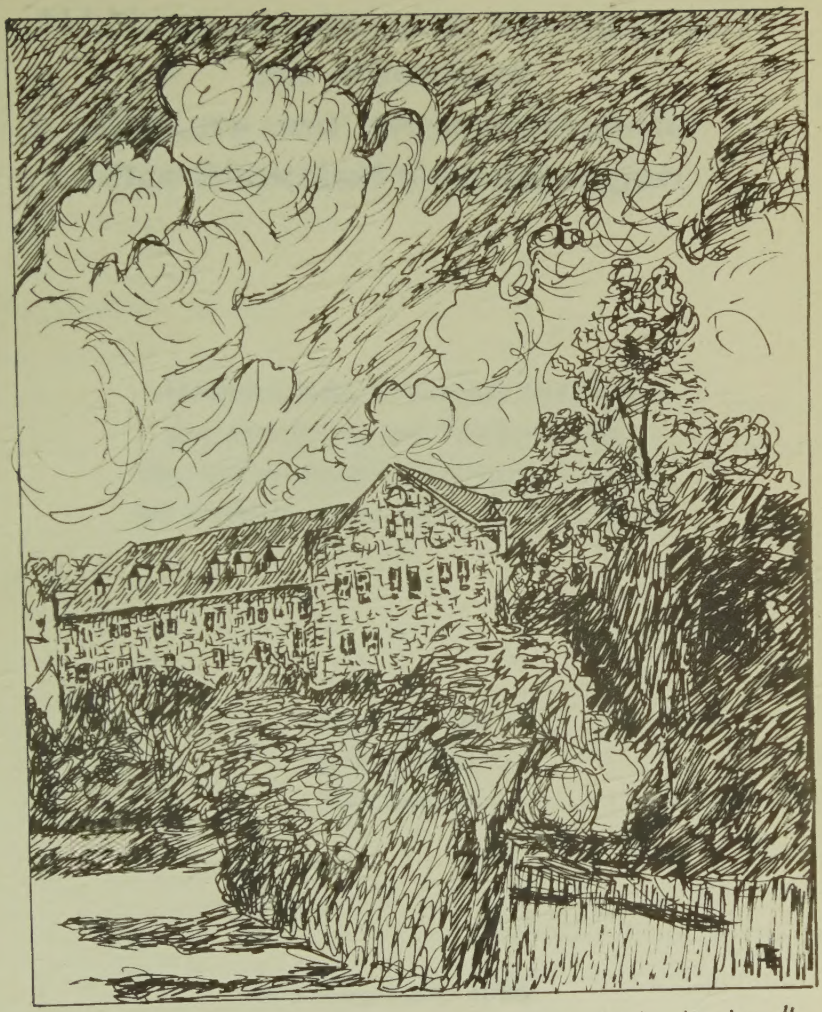
N-Lithioaminoborane als Agentien zur Synthese silicium- und zinnsubstituierter Bor-Stickstoff-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Iring Geisler
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/Lahn · Friedrichstr. 3



I. Geisler

Institut für Anorganische Chemie, Marburg/L

N-Lithioaminoborane als Agentien zur Synthese silicium- und zinnsubstituierter Bor-Stickstoff-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Iring Geisler
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

Gedruckt mit Unterstützung des
Marburger Universitätsbundes.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 1. 12. 69
Tag der mündlichen Prüfung: 17. 12. 69
Berichterstatter: Prof. Dr.H.Nöth
Mitberichterstatter: Prof.Dr.K. Dehnicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1968 bis September 1969 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg durchgeführt.

Meinem verehrter Lehrer

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Heinrich Nöth

sei für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit mein herzlicher Dank ausgesprochen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546018_0075

Inhaltsübersicht

Seite

A. Zusammenfassung der Ergebnisse 1

B. Einleitung und Aufgabenstellung 9

C. Beschreibung der Ergebnisse

I. Darstellung und Eigenschaften von N-Lithio-aminoboranen 15

1. Allgemeines 15

2. Zur Reaktion von Monoalkylamino-dialkyl=boranen mit Lithiumalkyl 18

a) Zur Reaktion von $Me_2BNHÄt$ mit LiMe 18

b) Zur Metallierung von Ph_2BNHMe mit Lithiumalkylen 23

3. Darstellung von 1-Lithium-1,3,4-triaza-2,5-diborin 26

4. Zur Reaktion von Di(monoalkylamino)-boranen mit Lithiumalkylen 27

a) Darstellung von Bis(N-lithio-methylamino)-methylboran 27

b) N-Lithiumderivate des Triazaboradekalin=systems 29

α) 1,2-Dilithiumtriazaboradekalin 29

β) Monolithiumtriazaboradekalin 31

γ) 1-Lithium-8-trimethylsilyl-1,8,10,9-triazaboradekalin 32

δ) Diskussion 35

5. Beschreibung der Versuche 37

II. Zur Darstellung von N-Silyl- und N-Stannyl=aminoboranen

1. Allgemeines 48

2. Darstellung von N-Silyl- und N-Stannyl=aminoboranen über N-Lithioaminoborane 49

a) Darstellung von Trimethylsilyl- und Trimethylstannylaminoboranen 49

b) N-Silylierte Triazaboradekaline 50

c) Darstellung eines Dimethylchlorstannyl=aminoborans 51
3. Eigenschaften der Silyl- und Stannyl=aminoborane 51
4. Diskussion 53
5. Beschreibung der Versuche 54

III. Versuche zur Darstellung von Diaza-sila- und Diaza-stanna-boretidinen 63
1. Allgemeines 63
2. Versuche zur Darstellung von Diazasila=boretidin-Derivaten 64
3. Versuche zur Darstellung von Diazastanna=boretidin-Derivaten 65
4. Zur Struktur der oligomeren Diazasila- bzw. -stannaboretidine 67
5. Zur Reaktion von Li_2TABD mit $SnCl_4$ 68
6. Diskussion 69
7. Beschreibung der Versuche 70

IV. Zur Darstellung von Silaborazolderivaten 75
1. Darstellung von B-Methyl-Si-Phenyl-Silaborazolen 75
2. Diskussion der Reaktion 78
3. Darstellung eines substituierten Cyclo-2,4-disila-6-bora-triazans durch gezielte Synthese .. 80
4. Struktur der Silaborazole 81
5. Beschreibung der Versuche 85

V. Zur Darstellung fünfgliedriger Si-haltiger BN-Heterocyclen 90
1. Allgemeines 90
2. Darstellung von 1,3-Diaza-2-bora-4,5-disila=cyclopentan- und 1,3-Disila-2-bora-4-sila=cyclopentanderivaten 91
3. Eigenschaften 92
4. Diskussion 95
5. Beschreibung der Versuche 96

D. Anhang
I. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden 103
II. Ausgangspräparate 104

E. Literaturübersicht 107

Verzeichnis der Abkürzungen

Me = $-CH_3$
Ät = $-C_2H_5$
Bu = $-C_4H_9$
Ph = $-C_6H_5$
H_2TABD = 1,8,10,9-Triazaboradekalin
HTATB = Cyclo-1,3-diaza-2,4,5-triborin
i.Vak. = im Vakuum
ÖV = Ölpumpenvakuum
HV = Hochvakuum
ZT = Zimmertemperatur
M = Multiplett
S = Singulett
Q = Quartett
Qi = Quintett
E = Einwaage
gef. = Prozent gefunden
ber. = Prozent berechnet
MG = Molgewicht

A. Zusammenfassung der Ergebnisse

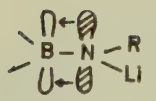
1. N-Lithioaminoborane

Die Metallierung der Bisaminoborane $MeB(NHMe)_2$ und Triazaboradekalin (H_2TABD) mit LiMe verläuft auf Grund der Methanbildung und der ^{11}B-NMR-Spektren eindeutig zum Dilithiumderivat. Ebenso setzen sich auch 1-Silyl-1.8.10.9-Triazaboradekalin und B,B'-Diphenyl-N,N'-dimethyl-1,3,4-triaza-2,5-cyclodiborin (HTABD) mit Lithiumalkylen quantitativ zu den entsprechenden N-Lithiumverbindungen um.

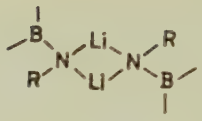
Nicht quantitativ verläuft hingegen die Metallierung von Monoalkylaminodialkylboranen $R_2'BNHR''$ (R' = Me,Ph; R" = Me, Ät). Bei der Metallierung von $Me_2BNHÄt$ erhält man nur ~ 40% der berechneten Menge Methan und entsprechend auch $Me_2BNÄtLi$ in 40% Ausbeute. Als Nebenprodukt fällt u.a. $LiBMe_4$ an. Ebenfalls uneinheitlich verläuft die Metallierung von Ph_2BNHMe. Bei geeigneter Versuchsführung kann jedoch eine fast quantitative Ausbeute an Methan und $Ph_2BNMeLi$ erzielt werden.

Alle N-Lithioaminoborane lassen sich als Ätherate bzw. Tetrahydrofuranate isolieren, die sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlich sind. Die Äther bzw. THF-Moleküle werden sehr fest gebunden und sind auch in HV bei erhöhter Temperatur nicht vollständig abspaltbar. $R_2'BNR''Li$ und insbesondere $RB(NMeLi)_2$ zersetzen sich leicht thermisch und können daher nur bei tieferen Temperaturen aufbewahrt werden. THF erhöht die Stabilität der Lithioaminoborane und begünstigt auch die Metallierung. Erheblich stabiler als die offenkettigen sind die N-Lithiumderivate der cyclischen Aminoborane Li_2TABD und LiTADB, die thermisch beachtlich stabil sind, da Disproportionierungs- und Substituentenaustauschreaktionen infolge des starren Molekülbaus unterdrückt werden.

Auf Grund der ^{11}B-NMR-Spektren sowie der Molgewichte liegen die N-Lithioaminoborane in benzolischer Lösung dimer vor. Eine Ausnahme bilden die in Benzol monomeren $R_2BNÄtLi \cdot n\ OR_2$ (1), da eine Dimerisierung (Formel 2) mit einer sp^3-Hybridisierung des Stickstoffs und damit mit dem Verlust der das Boratom stabilisierenden BN-π-Bindung verbunden wäre. Beim Li_2TABD, LiTADB etc. stehen dem Bor weitere Stickstoffatome



1



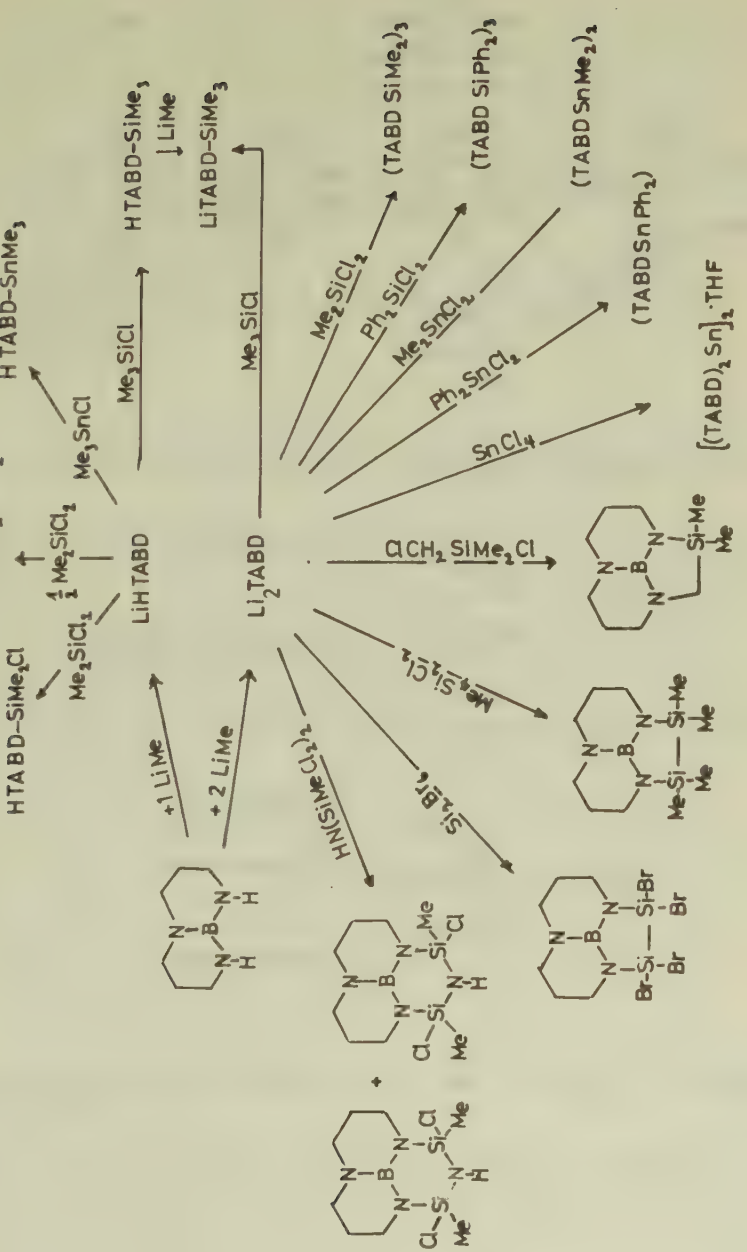
2

zur Verfügung, die den Elektronenmangel des Boratoms durch verstärkte π-Rückbindung auszugleichen vermögen. Im ^{11}B-NMR-Spektrum findet man das Signal von $Me_2BNÄtLi$ in Übereinstimmung mit Struktur 1 im Vergleich zum freien Aminoboran bei höherem Feld, während man bei den übrigen N-Lithioaminoboranen eine Verschiebung des Borsignals zu tieferem Feld feststellt, in Übereinstimmung mit einer assoziierten Struktur 2, in der sich das Lithium über koordinative oder eventuell auch über Mehrzentrenbindungen stabilisieren kann.

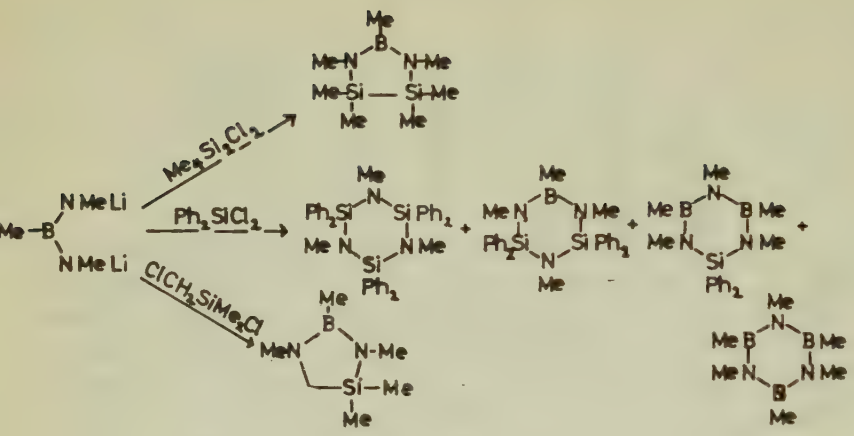
2. Reaktionen der N-Lithio-aminoborane

Die N-Lithio-aminoborane stellen infolge ihrer hohen Reaktivität wertvolle Zwischenprodukte dar, die zur Synthese neuer cyclischer und nichtcyclischer Borstickstoffverbindungen Verwendung finden können. Schema 1 gibt eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Derivate des Triazaboradekalins.

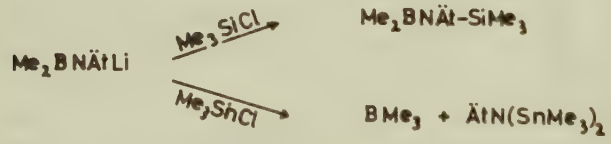
In Schema (2) sind die Synthesen einiger neuer Borstickstoffheterocyclen, ausgehend von N,N' Dilithium-bis(monomethylamino)-methylboran, dargestellt. Nach Schema (3) und (4) lassen sich Silyl und Stannylaminoborane herstellen, die z.T. bislang auf anderen Wegen nicht zugänglich waren.



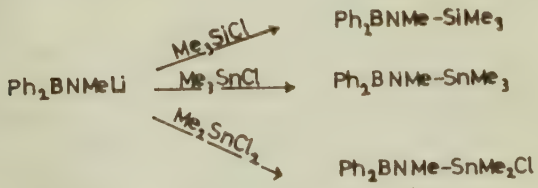
Schema (1): Reaktionen der N-Lithiumderivate des Triazaborade=
kalins



Schema (2): Reaktionen von N,N'-Dilithium-bis(monomethyl=amino)-methylboran



Schema (3): Reaktion von N-Lithium-monoäthylaminodimethyl=boran



Schema (4): Reaktionen von N-Lithium-monomethylaminodimethyl=boran

3. Silyl- und Stannylaminoborane

Substituenten am Stickstoff, die durch Ausbildung von dp-π-Bindungen um das Elektronenpaar der BN-Bindung konkurrieren können, führen zu einer Schwächung der BN-Bindung und damit zu einer Verschiebung des δ^{11}B-Signals zu niedrigerem Feld, wie an Hand der dargestellten Silyl- und Stannylaminoborane gezeigt wird. Die Verschiebung ist am größten bei Verbindungen des Typs $R_2BNR'SiR''_3$ ($\sim$ 7 ppm) und $R_2NBR'SnR''_3$ ($\sim$ 4,5 ppm) und macht bei den SiR_3- und SnR_3-Derivaten des Triazaboradekalins nur $\sim$ 1 ppm aus, da hier eine innermolekulare Kompensation der Elektronenverschiebung stattfinden kann.

4. "Acht- und zwölfgliedrige" BNSi- bzw. BNSn-Heterocyclen

Li_2TABD reagiert mit R_2SiCl_2 bzw. R_2SnCl_2 nicht zu den Systemen, die die erwarteten viergliedrigen BNSiN- bzw.BNSnN-Ringe enthalten. Vielmehr sind TABD-SnR_2 dimer, so daß möglicherweise Achtringverbindungen vorliegen, deren Struktur allerdings nicht restlos geklärt werden konnte. Ebenfalls unklar ist die Struktur der trimeren TABD-SiR_2, die eventuell Zwölfringverbindungen enthalten. Die Instabilität der Vierringverbindungen wird auf eine sehr große Ringspannung zurückgeführt. Daher sind bislang nur BNSiN-Ringe mit sperrigen Substituenten ($SiMe_3$, Ph) (vergl. [35,36] Seite 63) an Bor und Stickstoff bekannt[14], die erfahrungsgemäß kleine Ringe zu stabilisieren vermögen. Wir fanden, daß sperrige Substituenten am Si- bzw. Sn- die Ringspannung nicht herabzusetzen vermögen, d.h. daß das Ringsystem des Triazaboradekalin zu wenig flexibel für die Vierringbildung ist.

5. Silaborazole

Die bislang unbekannten Silaborazole erhält man gemäß Schema(2). Aus PMR-spektroskopischen Untersuchungen läßt sich

ein Ringstromeffekt des Borazol ableiten. Ein pseudoaromatischer Ringstromeffekt scheint bei den Silaborazolen auf Grund der PMR-Spektren nicht mehr in Frage zu kommen. Sie machen außerdem einen nichtebenen Bau der Ringe wahrscheinlich. Im 2.4-Disilaborazol sind die zwei Np_z-Elektronenpaare über den ebenen BN_2-Ringteil delokalisiert, während das N-Atom 3 offensichtlich nur geringfügig mit d-Orbitalen am Silicium in Wechselwirkung tritt.

6. Neue fünfgliedrige Borstickstoffcyclen

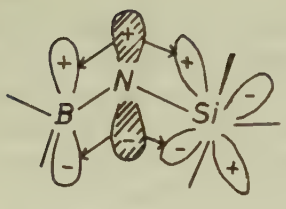
Die Umsetzung von Bis(N-lithioalkylamino)-alkylboranen mit $Me_2Cl\ Si\ Si\ Cl\ Me_2$ bzw. $ClCH_2\ Si\ Me_2\ Cl$ führt zu neuen, stabilen, fünfgliedrigen Borstickstoffheterocyclen, die thermisch, hydrolytisch und gegenüber Oxydation relativ stabil sind. Den Derivaten des 1,3-diaza-2-bora-4,5-disilacyclopentans und des 1,3-diaza-2-bora-4-sila-cyclopentans kommt auf Grund der NMR-Spektren eine planare Struktur zu. Die Spektren lassen starke p_π-d_π Bindungsanteile der SiN-Bindung erkennen. Die Schwingungsspektren von $MeB(NMeSiMe_2)_2$ können weitgehend zugeordnet werden. Dies ist wertvoll in Hinblick auf die Interpretation der IR-Spektren ähnlich gebauter Verbindungen, z.B. des 2.4-Disilaborazols.

B. Einleitung und Aufgabenstellung

In den Aminoboranen $R_{3-n}B(NHR)_n$ (n=1,2) ist das Boratom trigonal planar von Atomen bzw. Atomgruppen umgeben, entsprechend einer sp^2-Hydridisierung am Boratom. Das leere p_z-Orbital des Bors bestimmt die vielfältigen Reaktionen des dreibindigen Bors und ermöglicht eine Wechselwirkung mit vorständigen Substituenten unter Ausbildung von π-Bindungen. Dadurch erklärt sich in Aminoboranen eine Bindungsordnung der $\geq B \cdots N \leq$ Bindung bis zum Wert 2. Jedoch ist die BN-Bindung nicht, wie auf Grund der π-Rückbindung erwartet, stark polar. Vielmehr konnte H.J. Becker[1] zeigen, daß die Bindungsmomente der BN-Bindung in den Monoaminoboranen Me_2BNMe_2 und Me_2BNH_2 Null wird. Offensichtlich tritt in der BN-π-Bindung ein Elektronenabzug vom Bor zum Stickstoff hin auf, entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und Bot, der den Effekt der π-Rückbindung kompensiert. Bei den Bisaminoboranen bzw. Trisaminoboranen ist die Bindungsordnung der BN-Bindung naturgemäß entsprechend geringer als in den Monoaminoboranen.

Der NH-Wasserstoff in Aminoboranen hat sauren Charakter und läßt sich mittels Lithiumalkyl in N-Lithiumaminoborane überführen, die sehr reaktiv sind und mit Erfolg zur Synthese von neuen Borstickstoffverbindungen eingesetzt wurden. Außer der Darstellung eines Silylaminoborans[2], einiger Borazolderivate[3)4)], BN-Ringsysteme[4)5)] und einiger Diborylamine gelang auf diesem Wege die Synthese eines interessanten anorganischen Ferrocenanalogen[7].

In keinem Fall waren jedoch N-Lithiumaminoborane isoliert und spektroskopisch untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und Charakterisierung einer Reihe verschiedenartiger N-Lithioaminoborane berichtet. Darüber hinaus beschäftigt sich diese Arbeit mit der Frage, welchen Einfluß die Substitution eines NH-Wasserstoffatoms der B-NH-R-Gruppe durch Silicium bzw. Zinn auf die BN-Bindung hat. Silicium und Zinn sind in Bezug auf ihre leeren d-Orbitale Elektronenakzeptoren. Das gefüllte p_z-Orbital des Stickstoff vermag daher einerseits mit dem leeren p_z-Orbital des



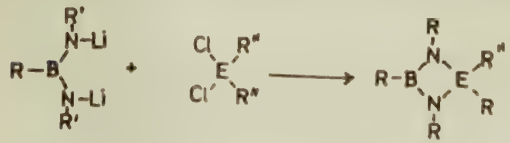
Bor, andererseits mit den leeren d-Orbitalen des Siliziums bzw. Zinns in Wechselwirkung zu treten. Dies sollte zu einer Verringerung der BN-π-Elektronendichte und dementsprechend zu einer Verringerung der BN-Bindungsordnung führen.

Zur Synthese von BNSi- und BNSn-Verbindungen boten sich die N-Lithiumaminoborane an, die sich nach dem Schema (5) mit Halogeniden des Siliciums und Zinns umsetzen sollten:

$$R_2'BNR''Li + ClER_3''' \longrightarrow R_2'BNR''ER_3''' + LiCl \quad (5)$$

In der Tat reagieren sie im Regelfall in dieser Weise, und dies kann zugleich als Beweis für die Existenz der N-Lithiumaminoborane dienen.

Von besonderem Interesse schien uns in diesem Zusammenhang die Synthese Silicium bzw. Zinn enthaltender BN-Heterocyclen. Dabei galt das Augenmerk insbesondere BNEN-Vierringsystemen (E = Si,Sn), da hier zusätzlich zu der bereits angesprochenen π-Bindungskonkurrenz auch Metall-Bor-Wechselwirkungen beobachtet werden müßten. Zur Synthese dieser Systeme sollten Bis(N-lithiumamino)-borane geeignet sein:



(6)

(E=Si, Sn)

3a: R=Ph R=Me_3Si R=Me

3b: R=R=R=Ph

Die Darstellung der Diazasilaboretidine 3a und 3b gelang W.Fink bereits auf einem anderen Weg, allerdings nur mit sperrigen Substituenten am Stickstoff und am Bor. Jedoch zeigen unsere Untersuchungen, daß die Vierringheterocyclen nach (6) nicht zugänglich sind. Stattdessen wurden "acht"- und "zwölf-

gliedrige" Heterocyclen erhalten, sowie ein Zugang zur bislang unbekannten Substanzklasse der Silaborazole gefunden.

Mit diesem Typ der Heteroborazole läßt sich die Frage prüfen, ob über die Silaborazole ein Ringstromeffekt des Borazols nachgewiesen werden kann; des weiteren tauchten Isomerie- und Konformationsfragen auf. Es schien nicht ausgeschlossen, daß in den Silaborazolen ein "pseudoaromatischer Resonanzeffekt" eine Rolle spielen könnte, d.h. eine Verschiebung der in der Silazanbindung bereits partiell delokalisierten π-Elektronen (d_π - p_π-Bindung) über das Silicium hinweg in das BN-System. Die Frage der Delokalisierung ist auch bei den Cyclotrisilazanen noch nicht definitiv beantwortet[14].

Schließlich ermöglichten die Bis(N-lithioamino)-borane einen Zugang zu neuen fünfgliedrigen BNSiSiN- und BNSiCN-Heterocyclen, die wertvolles Vergleichsmaterial in Hinblick auf die Interpretation ähnlicher BN-Heterocyclen liefern sollten.

C. Beschreibung der Ergebnisse

I. Darstellung und Eigenschaften von N-Lithio-aminoboranen

1. Allgemeines

In Aminoboranen der Typen $R_{3-n}B(NHR)_n$ (n=1,2) tragen die Stickstoffatome Wasserstoffatome, die auf Grund der Rückbin= dung des freien Elektronenpaars am Stickstoff in das unbesetz= te p_z-Orbital des Bors gemäß

acider als im freien Amin und daher, wie H.Nöth und S.Lukas[2] erstmals feststellten, mit metallorganischen Verbindungen me= tallierbar sein sollten.

$$Bu_2BNH_2 + LiBu \longrightarrow Bu_2BNHLi + BuH \quad (7)$$

Im Sinne der Gleichung (7) reagieren nicht nur Bu_2BNH_2, son= dern auch Bor-Stickstoff-Verbindungen $MeB(NHMe)_2$, $BuB(NHMe)_2$, $(Me_2N)_2B_2(NHMe)_2$, $Bu_2B_2(NHMe)_2$[5)9)], sowie das 1,8,10,9-Tri= azaboradekalin (H_2TABD)[4]. Schon durch Zusatz von metallischem Natrium läßt sich im Falle von $Bu_2B_2(NHMe)_2$ eine Metallierung dieses Aminoborans vornehmen.

Die mit Lithium metallierten Aminoborane fanden bisher zwar gelegentlich zu spezifischen Synthesen Anwendung. Sie wurden aber weder isoliert noch charakterisiert, so daß sowohl über das Ausmaß der Metallierung, noch über denkbare Nebenreak= tionen, noch über Assoziation und Strukturen irgendwelche In= formationen vorliegen.

2. Zur Reaktion von Monoalkylamino-dialkylboranen mit Lithiumalkyl

a) Zur Reaktion von $Me_2BNHÄt$ mit LiMe

Bei der Umsetzung von $Me_2BNHÄt$ in Äther oder THF mit LiMe findet eine spontane Methanentwicklung statt. Die gemessene Methanmenge liegt jedoch während des Zutropfens der LiMe-Lösung stets unter der nach (8) berechneten Menge

$$Me_2BNHÄt + LiMe \longrightarrow Me_2BNÄtLi + MeH \qquad (8)$$

und zwar werden nur nur 37-40%, in THF 53% der berechneten Methanmenge gefunden. Bei Zugabe von LiMe über die berechnete Menge hinaus (Versuch 3) versiegt die spontane Methanentwicklung sehr bald. Durch Rückflußkochen oder längeres Rühren bei Raumtemperatur nimmt die bei Raumtemperatur freigesetzte Methanmenge etwas zu.

Bei Umsetzungen in Äther erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels ein äußerst hydrolyseempfindliches Öl, dessen PMR-Spektrum (Abb.1) ebenso wie das Borspektrum (Abb.2) für ein Ätherat $Me_2BNÄtLi \cdot n\ Ät_2O$ ($n \approx 1{,}5$) sprechen. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt neben einem scharfen Signal bei + 11,4 ppm, das dem $Me_2BNÄtLi \cdot n\ Ät_2O$ zuzuordnen ist, ein weiteres, weniger intensives Signal bei + 21,2 ppm, das von $LiBMe_4$ herrührt (Lit[6]: + 21,1 ppm).

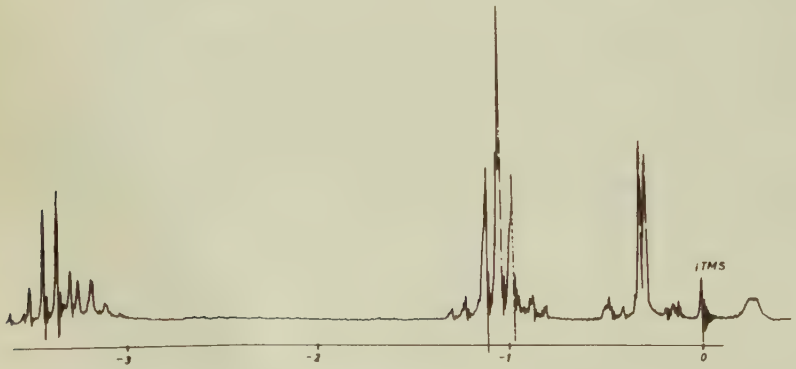


Abb. 1: PMR-Spektrum von $Me_2BNÄtLi \cdot n\ Ät_2O$ (n 1,5)

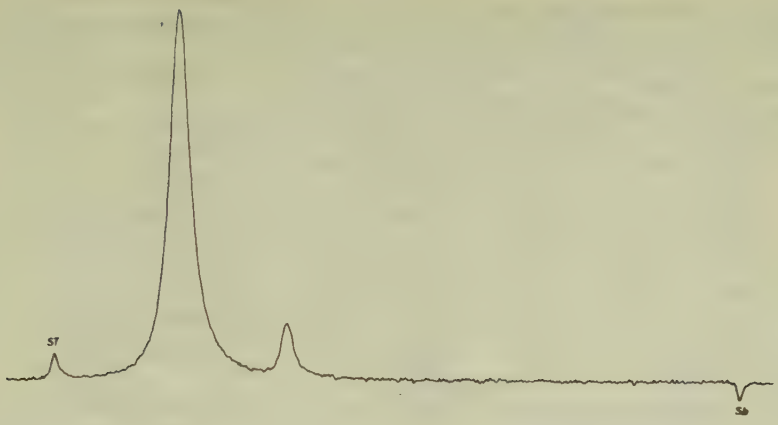


Abb. 2: ^{11}BNMR-Spektrum von $Me_2BNÄtLi \cdot n\ Ät_2O$

Das ölige, weitgehend aus $Me_2BNÄtLi \cdot n\ Ät_2O$ bestehende Pro= dukt spaltet im ÖV bei ZT weiteren Äther ab und kristallisiert dann langsam. Das PMR-Spektrum (Abb.4; Tabelle 1) dieses Test= produkts spricht für ein $Me_2BNÄtLi \cdot \frac{1}{2}\ Ät_2O$

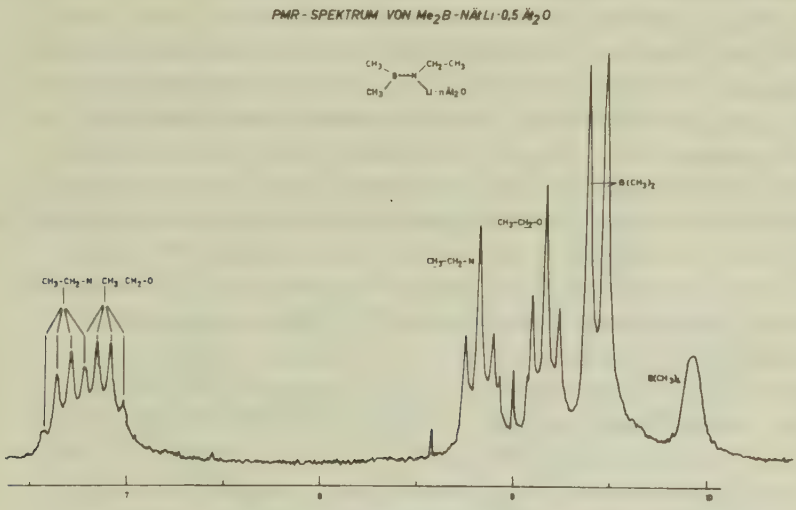


Abb. 3: PMR-Spektrum von $Me_2BNÄtLi \cdot 0{,}5\ Ät_2O$

Tabelle 1: PMR-Spektren der Ätherate von $Me_2BNÄtLi$

$Me_2BNÄtLi \cdot 1{,}6\ Ät_2O$ Benzol iTMS δ(ppm)	Flächenverh.	$Me_2BNÄtLi \cdot 0{,}5\ Ät_2O$ Benzol iTMS δ(ppm)	Flächenverh.	Zuordnung
Q - 3,21	] 8,5	Q - 3,31	] 3,9	CH_2.N
Q - 3,39		Q - 3.15		CH_2-O
T - 1,05	] 13,1	T - 1,16	3,0	CH_3-CH_2-N
T - 1,03		T - 0,82	3,1	
S - 0,28	3,0	S - 0,59	3,0	BMe
S - 0,31	3,0	S - 0,51	3,0	BMe
S + 0,26 (breit)	1,7	S - 0,05 (breit)	2,0	$LiBMe_4$

Im HV spaltet sich aus dem "Semiätherat" weiterer Äther ab. Die Analyse des Produkts stimmt dann gut mit einem Ätherat der Zusammensetzung $Me_2BNÄtLi \cdot 0{,}5\ Ät_2O$ überein. Die helle, lockere Verbindung ist pyrophor und zersetzt sich ab 90°. Ihre Löslichkeit in Benzol ist gering. Unter Stickstoff läßt sie sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Auf Grund der kryoskopischen Molgewichtsbestimmung ist anzunehmen, daß die Verbindung in Benzol monomer vorliegt (gef: 140; ber: 102,0). Da sich die Substanz in Benzol über einen gallertigen Zustand nur langsam löst und die Lösung eine leichte Opaleszenz zeigt, liegt der gefundene Molgewichtswert wahrscheinlich etwas zu hoch.

Es ist bekannt, daß das im Vergleich zu Äther stärker polare und solvatisierende THF Metallierungsreaktionen begünstigt. Bei der Umsetzung von $Me_2BNÄt$ mit LiMe in THF liegt die Methanausbeute mit 53% tatsächlich geringfügig höher als in Äther. Das umgehend nach der Metallierung aufgenommene ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt u.a. das Vorhandensein wesentlicher Mengen unumgesetztes $Me_2BNHÄt$ an. Die Methanbildung versiegte erst nach Zugabe von LiMe in 31% Überschuß; gleichzeitig nahm die Methanmenge um 16% zu. In langsamer Reaktion bildete sich noch etwas Methan nach. Nach 2 Stdn. hatten sich insgesamt 72% (bez. auf eingesetztes Aminoboran) bzw. 55% (bez. auf eingesetztes LiMe) der erwarteten Methanmenge entwickelt.

Aus der Reaktionslösung schied sich weißes $LiBM_4$ · 4 THF ab, das sich mit wenig Benzol zu einem in überschüssigem Benzol unlöslichen schweren Öl auflöst (PMR-Spektrum siehe Abb.4).

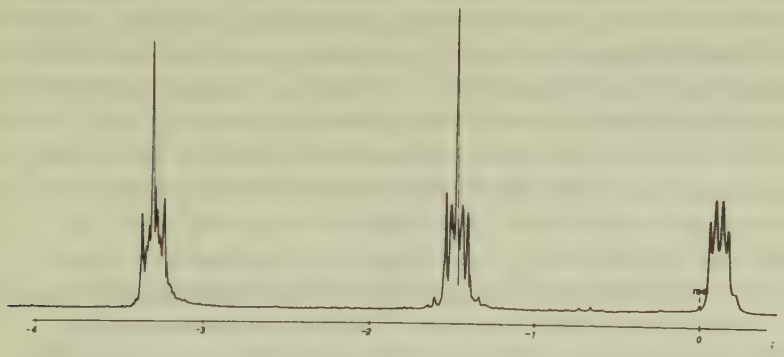
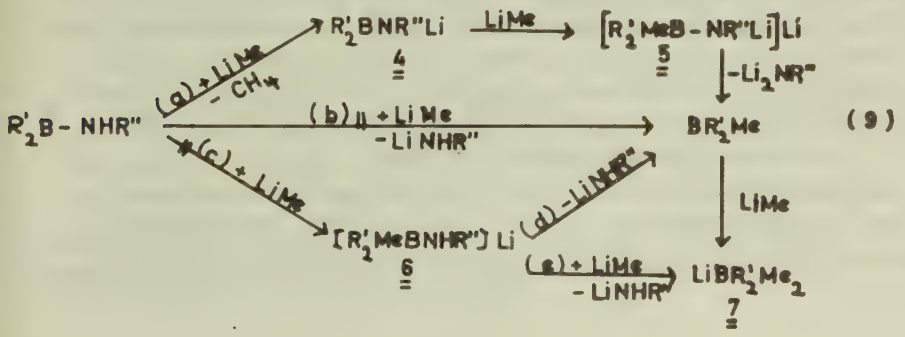


Abb. 4: PMR-Spektrum von $LiMe_4$ · 4 THF in Benzol

Der ölige Filtratrückstand besteht auf Grund der NMR-Spektren vorwiegend aus $Me_2BNÄtLi$ · n THF und $LiBMe_4$ · n THF.

Diskussion

Bei allen Umsetzungen wurde nur ein Drittel bis maximal die Hälfte der berechneten Methanmenge gefunden. Die Reaktion verläuft also, wie auch die Borkernresonanzspektren zeigen, nicht einheitlich. Im folgenden Schema sind denkbare Reaktionen,



die eine zu geringe Methanbildung erklären könnten, aufgeführt. Reaktionsweg (6) dürfte keine Rolle spielen, da die IR-Spektren der ausgefallenen Produkte keine NH-Banden zeigen und daher z.B. der Komplex 6 in dem angefallenen Produkt nicht vorliegen kann. Aus diesem Grunde scheiden auch die Reaktionsschritte (b), (d) bzw. (e) aus, da LiNHR anfallen würde. Die gefundene Methanmenge sowie die spektroskopischen Befunde stehen dagegen mit Reaktionsweg (a) in Einklang. Danach bildet sich zunächst das N-Lithio-alkylamino-dialkylboran 4, das augenscheinlich weiteres LiMe unter Bildung von 5 bindet, das möglicherweise in Li_2NR'' und Trimethylboran zerfallen kann. Letzteres wird von weiterem LiMe unter Bildung des stabilen Lithiumtetraalkylboranats 7 abgefangen. Die gefundene Methanausbeute steht annähernd im Einklang mit Reaktionsweg (a) (gef.: 37-40%; ber.: 33%). Aus den ^{11}B-Kernresonanzspektren (vergl. Abb.2) kann man nicht auf die Ausbeuten an 4 bzw. 7 schließen, da die Löslichkeit von 7 gering ist.

Das ^{11}B-Signal bei + 11,4 ppm kann nur Verbindung 4, nicht aber 5 zugeschrieben werden, da die beiden MeB-Protonen eine Borazenstruktur zur Voraussetzung haben. Dies ist auch mit dem monomeren Charakter des N-Lithiumaminoboran 4 vereinbar.

Die Existenz von 4 wird zusätzlich gestützt durch die im nachfolgenden Kapitel beschriebene Umsetzung mit Me_3SiCl, die das Silylaminoboran Me_2B-NÄt-$SiMe_3$ in 35% Ausbeute liefert. Daraus ist ersichtlich, daß bei der Umsetzung von $Me_2BNHÄt$ mit LiMe das N-Lithiumderivat 4 entsprechend der gefundenen Methanausbeute in max. 50% Ausbeute anfällt. Demzufolge sollten bei der Metallierung mit einer äquivalenten Menge LiMe wenigstens 25% des eingesetzten Aminoborans unverändert zurückbleiben, das auch tatsächlich im ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in wesentlicher Menge nachgewiesen werden kann (Versuch 3). So wird es verständlich, daß Zugabe von überschüssigem LiMe noch zu einer deutlichen Methanentwicklung führt.

Mit Hilfe des Reaktionsschemas (3a) lassen sich auch Versuchsergebnisse von H.Nöth und H.Vahrenkamp[6] zwanglos erklären. Me_2BNHMe wurde in Äther bei 0° mit LiMe (10% Überschuß) metalliert und nur 52% der erwarteten Methanmenge erhalten.

Bei der nachfolgenden Umsetzung mit Me_2BBr fiel das gesuchte Diborylamin nur in sehr geringer Ausbeute ($< 10\%$) an, während sich beträchtliche Mengen BMe_3 entwickelten: $LiBMe_4$ und Me_2BBr setzen sich zu LiBr und BMe_3 um.

Bei der Umsetzung von Et_2B-NHMe mit LiMe (5% Überschuß)[6] fielen nur 30% der berechneten Methanmenge an. Die Umsetzung des lithiierten Aminoborans mit $Ät_2BCl$ ergab das Diborylamin Et_2B-NMe-BEt_2 in einer Ausbeute von weniger als 10%. Über ein Drittel des eingesetzten Aminoborans wurde zurückgewonnen, ohne daß dafür eine Erklärung gegeben werden konnte, die nun aber aus obigem Reaktionsschema zwanglos folgt.

b) Zur Metallierung von Ph_2BNHMe mit Lithiumalkylen

Auf Grund der Methanausbeute (75-99%) verläuft die Metallierung von Ph_2BNHMe mit LiMe weitgehend nach Gleichung (4):

$$Ph_2BNHMe + LiR \longrightarrow [Ph_2BNMeLi]_n + RH \qquad (10)$$

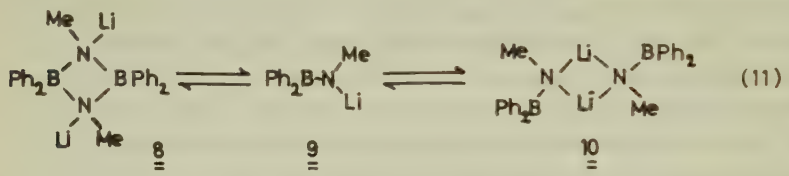
Jedoch unterscheiden sich die ^{11}B-NMR-Spektren bei geringfügiger Variation der Versuchsbedingungen erheblich. Die gefundenen $\delta^{11}B$-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt (vergl. auch die Tabelle zu Versuch 4,5,6 im experimentellen Teil).

Tabelle 2: $\delta^{11}B$-NMR-Werte der Metallierungsprodukte von Ph_2BNHMe

Versuch	Substanz	$\delta^{11}B$(ppm) δ_1	δ_2	Flächenverh. $\delta_1 : \delta_2$	LM
-	Ph_2BNHMe	-40,8		-	C_6H_6
4	Reaktionslsg.	-42,6 (breit)	+0,5	30 : 1	THF
	$(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 3THF$	-40,5	-	1 : 0	THF
6	Reaktionslsg.*	? (sehr breit)	+2,5	?	THF/PÄ
5	Reaktionslsg.*	-42,1	± 0	1 : 1	THF
	$(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 4THF$	41,8	-	1 : 0	C_6H_6

*) Die Reaktionslösung wurde auf ca die Hälfte eingeengt und bis zur Messung bei -30° aufbewahrt.

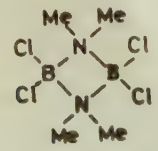
Die ^{11}B-NMR-Daten legen ein Monomeren-Dimeren-gleichgewicht (11) nahe, das stark abhängig von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel ist.



8 9 10 (11)

Die Niedrigfeldverschiebung der Signale δ_1 von ca 1-2 ppm gegenüber Ph_2BNHMe steht mit der dimeren Struktur 10 in Einklang, denn eine sp^3-Hybridisierung am Stickstoff hat den Verlust der zur magnetischen Abschirmung des Boratoms beträchtliches beitragenden BN-π-Bindung und damit eine etwas geringere Abschirmung des Boratoms zur Folge. Ebenfalls mit Struktur 10 in Übereinstimmung steht das PMR-Spektrum von $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 4$ THF (Versuch 6; Benzol, iTMS). Es zeigt neben THF Multipletts bei -3,39 und -1,28 ppm ein MeN-Singulett bei 3,50 ppm, das gegenüber dem MeN-Dublett von Ph_2BNHMe um ca 0,7 ppm zu niedrigerem Feld verschoben ist.

Andererseits steigt die Abschirmung des Boratoms mit der Stärke der BN-Bindung. Daher sollte mit der Erzeugung von Aminoboran-Anionen R_2BNR^- eine Verschiebung des ^{11}B-NMR-Signals zu höheren Feld einhergehen. Die ^{11}B-Signale bei ca 0 ppm könnten daher entweder einem monomeren N-Lithiumaminoboran 9 bzw. der dimeren Struktur 8 zugeordnet werden, denn auch der Übergang von Bor der Koordinationszahl 3 nach 4 bringt wegen der symmetrischen Elektronenwolke um das B-Atom eine erhöhte Abschirmung mit sich.



11

Dimerisierende Aminoborane sind in der Borstickstoffchemie keineswegs selten. Als Beispiel sei das Dimethylaminoborchlorid genannt, das leicht dimerisiert und eine zur Struktur 8 analoge Struktur 11 besitzt. Mit der Dimerisation ist eine Verschiebung

des Borsignals um 20,4 ppm zu höherem Feld im Vergleich zu monomeren Me_2NBCl_2 verbunden. Im Vergleich zu B-Methyl- fördern B-Phenylgruppen die Dimerisationstendenz von Aminoboranen. Das Ausmaß der Hochfeldverschiebung des ^{11}B-NMR-Signals (ca 42 ppm) von $Ph_2BNMeLi$ legt daher die dimere Struktur 8 nahe.

Leider konnten PMR-Spektren von den Produkten nicht unmittelbar anschließend an die ^{11}B-NMR-Messungen, sondern meist erst nach mehreren Tagen angefertigt werden. Dadurch ist ihre Aussagekraft wenig signifikant.

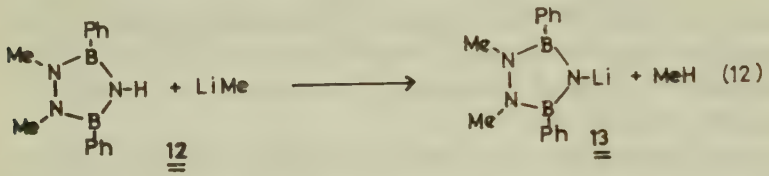
Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen kristallisierte $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 4$ THF mit einem Zersetzungspunkt von 45-55° aus (Versuch 4). Aus Pentan kristallisierte ein $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 3$ THF in farblosen, nadelförmigen Kristallen Zers.p.: 48-55°). Beide Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich und leicht zersetzlich.*)

---

*) Bei einem Ansatz (Versuch 6) ließen sich jedoch keine Kristalle erhalten.
Ebenso wie die Methanausbeute bei der Reaktion zwischen Ph_2BNHMe und LiMe schwankt und die ^{11}B-NMR-Spektren teilweise stark voneinander abweichen, differieren auch die Ausbeuten der durch Umsetzung von "$Ph_2BNMeLi$" mit Me_3SiCl (Versuch 16,17) und Me_3SnCl (Versuch 18) synthetisierten Derivate $Ph_2BNMeSiMe_3$ und $Ph_2BNMeSnMe_3$ zwischen 16% und 48%. Aus einem Destillationsrückstand (Versuch 16) wurde, völlig unerwartet, $LiBPh_4$ in 14% Ausbeute isoliert. Offensichtlich bildet sich nach Reaktionsweg a des Schemas(3) $LiBPh_2Bu_2$, das in der Hitze durch Disproportionierung oder Reaktion mit anderen im Reaktionsgemisch vorliegenden phenylhaltigen Verbindungen in stabiles $LiBPh_4$ übergeht. Damit ist ziemlich sicher, daß das in den ^{11}B-NMR-Spektren bei hohem Feld auftretende Signal einer dem Komplex 5 analogen Verbindung zuzuordnen ist, die auch das Auftreten von $PhMe_2SnCl$ bei der Umsetzung von "$Ph_2BNMeLi$" mit Me_2SnCl_2 erklärt.

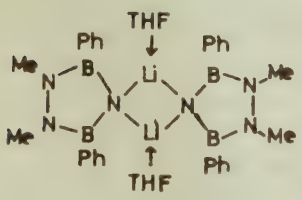
3) Darstellung von 1-Lithium-1,3,4-triaza-2,5-diborin

Wie H.Nöth und W.Regnet[7] feststellten, ist das 2,5-Diphenyl-3,4-dimethyl-cyclo-1,3,4-triaza-2,5-diborin (HTADB) 12 bei Raumtemperatur gemäß der beobachteten Methanabgabe in 1-Stellung metallierbar.



Die resultierende reaktionsfähige Verbindung wurde zu einer Reihe von interessanten Synthesen verwendet[7], ohne daß sie isoliert oder näher untersucht wurde.

Wir fanden nun, daß LiTADB (13) aus THF/Cyclohexan bei -30° in Form feiner, farbloser Kristalle von LiTADB · THF ausfällt (Versuch 8), die in Benzol, THF und Äther löslich sind. In Benzol löst es sich dimer, und mit der Strukturformel 14 ist auch das PMR-Spektrum vereinbar. Die Verbindung ist unter Stickstoff bei ZT längere Zeit haltbar und auf Grund des reversiblen Schmelzpunktes von 175-177° auch thermisch überraschend stabil. Obwohl sie an der Luft in kurzer Zeit zerfließt, ist in Wasser innerhalb von Minuten keine dem Auge wahrnehmbare Reaktion festzustellen.



14

Auf Grund des PMR-Spektrums (Abb.5; Tabelle 3) sind die N-Methylgruppen von 14 äquivalent und gegenüber dem Methylsignal von HTADB geringfügig zu höherem Feld verschoben. Ebenfalls zu höherem Feld verschoben sind die THF-Multipletts, während das ^{11}B-NMR-Signal in Übereinstimmung mit Struktur 14 gegenüber HTADB um 6,5 ppm zu niedrigerem Feld verschoben ist, eine Folge der Positivierung der Ring-N-Atome.

Abb. 5: PMR-Spektrum von $(LiTADB)_2 \cdot 2\ THF$

Tabelle 3: NMR-Daten von LiTADB und Vergleichssubstanzen

Verbindung	δ^1H[ppm,iTMS] MeN (S)	THF (M)	THF (M)	$\delta^{11}B$ [ppm]
14 (in C_6H_6)	-3,20	-3,05	-1,06	-36,4 / -36,0] (THF)
HTADB (in CH_2Cl_2)	-3,32	-	-	-29,7
THF (5%ig in C_6H_6)	-	-3,57	-1,465	-

4. Zur Reaktion von Di(monoäthylamino)-boranen und Lithium=alkylen

a. Darstellung von Bis(N-lithio-methylamino)-methylboran

$MeB(NHMe)_2$ setzt sich bei ca -30^0 in glatter Reaktion mit LiMe unter Bildung von 2 Äquivalenten Methan um[5]:

$$MeB(NHMe)_2 + 2\ LiR \longrightarrow \underset{\underset{15}{=\!=}}{MeB(NMeLi)_2} + RH \qquad (13)$$

Führt man die Metallierung in Äther bei ca -30° durch (Versuch 32), so erhält man eine farblose Lösung des Lithium=salzes. Bei tieferen Temperaturen (ca -50°) kristallisiert das Lithiumsalz in farblosen Kristallen von $MeB(NMeLi)_2 \cdot 3Ät_2O$ aus. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der in ein gekühltes Röhrchen abge=füllten und umgehend vermessenen Lösung zeigt, abgesehen von einem sehr schwachen Signal bei ca 0 ppm, nur ein Signal bei -38,4 ppm.

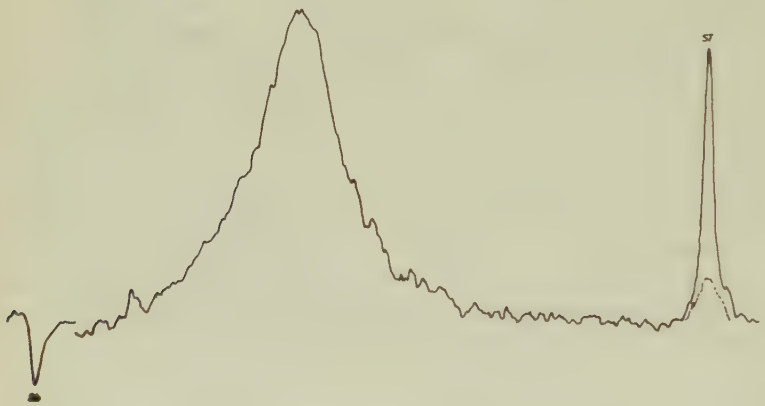


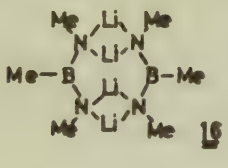
Abb. 6: ^{11}B-NMR-Spektrum von $MeB(NMeLi)_2$ in Äther/PÄ

Wird dagegen die Metallierungsreaktion bei 0° (in THF) vorgenommen, so verläuft die Metallierungsreaktion nicht mehr glatt. Die Reaktionslösung trübt sich unter Abscheidung von Flocken, und das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (δ_1 = -36,0; δ_2 = +2,1, Flächenverhältnis 4,5:1). Bei -30° scheiden sich aus dem Filtrat große, farblose Kristalle mit einem Zerset=zungspunkt von ca 50° aus (Versuch: 8). Bei -30° läßt sich $MeB(NMeLi)_2 \cdot n$ THF unzersetzt lagern. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der benzolischen Lösung zeigt nur ein Signal bei -36,4 ppm.

Wesentlich unbeständiger ist dagegen das aus Äther/Pentan/Cyclohexan bei -78° auskristallisierende Ätherat

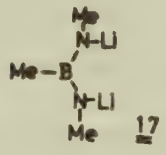
$MeB(NMeLi)_2 \cdot 3\ Ät_2O$, das sich schon beim Auftauen auf Raumtemperatur zersetzt. Dabei tritt ein starker Geruch nach BMe_3 auf. In Benzol zersetzt sich die Substanz nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines weißen Niederschlags.

Wenn auch keine eindeutige kryoskopische Molgewichtsbestimmung wegen der hohen Empfindlichkeit und der Zersetzungstendenz vorliegt, die bei Ätheraten wegen Dissoziationseffekten ohnehin etwas problematisch ist, so läßt sich doch aus dem ^{11}B-NMR-Signal von 15 auf eine über Lithiumbindungen assoziierte Struktur 16 schließen. Möglicherweise besetzen die vier Lithiumatome die Ecken eines Tetraeders.



16

Hingegen sind die Strukturen 17 und 18 auf Grund der δ^{11}B-Werte auszuschließen



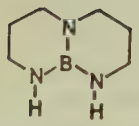
17

18

b. N-Lithiumderivate des Triazaboradekalinsystems

α) 1,2-Dilithiumtriazaboradekalin

Die Metallierung von Triazaboradekalin (H_2TABD) 19 mit LiMe verläuft in Äther und THF glatt unter quantitativer Methanentwicklung (Versuch 26). Aus THF-Lösungen kristallisieren bei tiefer Temperatur farblose Kristalle von Li_2TABD·2THF



+ 2 LiMe ⟶ Li_2TABD + 2 MeH (14)

aus, die im Stickstoffstrom leicht verwittern und im Vakuum weiteres THF abspalten. In Tabelle 4 sind die Trocknungsbedingungen und Zersetzungspunkte entsprechender Solvate aufgeführt. Danach wird das letzte THF-Molekül von Li_2TABD sehr

Tabelle 4: Trocknungsbedingungen und Eigenschaften der Tetrahydrofuranate $Li_2TABD \cdot n$ THF

Art der Trocknung	$Li_2TABD \cdot n$ THF	Zers.p. im zugeschmolzenen Röhrchen [°C]
Waschen mit Pentan u.Trocknung im N_2-Strom	n = 2	70°
40m / 0° / 1 Torr	n = 1,5	Sintern ab ca 140
1 h / 40° / 0,01 Torr	n = 1	140

fest gehalten und auch bei 40° im HV nicht abgespalten. Die Verbindungen sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und an der Luft pyrophor. Die Verbindungen sind, einmal isoliert, in THF praktisch unlöslich. Frisch bereitete Lösungen erlauben jedoch die Aufnahme von ^{11}B-NMR-Spektren (siehe Tabelle 8).

Die Tetrahydrofuran-Addukte (n=1,5 und n=1) zeigen übereinstimmende IR-Spektren (Abb. 7). Das Spektrum von $Li_2TABD \cdot 2$ THF (Abb. 8) weicht von diesen nur im längerwelligen Bereich ab. An Stelle der Banden bei 695 cm^{-1} und 715 cm^{-1} tritt nur eine Bande bei 710 cm^{-1} auf.

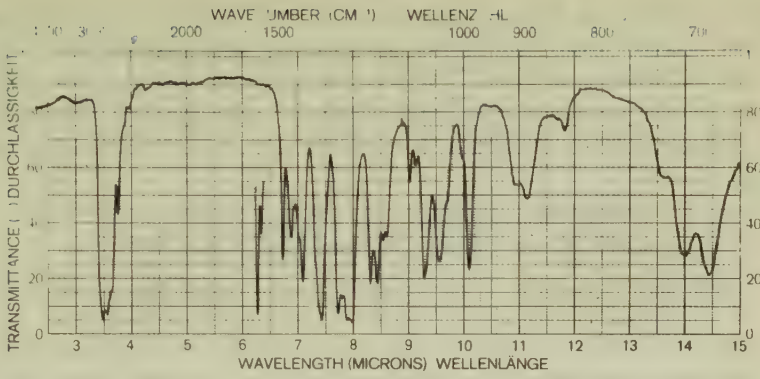


Abb. 7: IR-Spektren von $Li_2TABD \cdot THF$

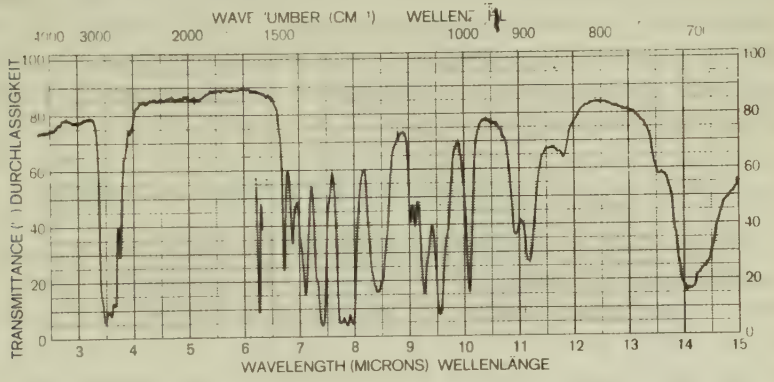


Abb. 8: IR-Spektrum von $Li_2TABD \cdot 2\ THF$

β) Monolithiumtriazaboradekalin

Setzt man H_2TABD in THF nur mit 1 Mol LiMe um, so erhält man eine farblose Lösung des Monolithiumsalzes, das beim Abziehen des Lösungsmittels auskristallisiert.

$$H_2TABD + LiR \longrightarrow LiHPABD + RH \qquad (15)$$

Nach Waschen mit Pentan und kurzem Trocknen im ÖV erhält man ein lockeres, farbloses Produkt der Zusammensetzung

LiHTABD · THF vom Zersetzungsbereich 70-100°. Die Verbindung ist nicht pyrophor und erheblich weniger hydrolyseempfindlich als die THF-Addukte des Dilithiumtriazaboradekalins. In Wasser verläuft die Hydrolyse über H_2TABD, erkenntlich an den charakteristischen Nadeln von H_2TABD, die sich vorübergehend bilden.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites Signal bei -21,5 ppm, neben einem Signal geringerer Intensität bei -1,2 ppm.

Bei -30° kristallisiert aus einer Lösung von LiHTABD in THF das Monolithiumsalz solvatfrei aus, das in THF auch bei ZT nicht mehr in Lösung geht. Die weiße, pulvrige Verbindung, die sich oberhalb 140° zersetzt, ist im Gegensatz zum Ätherat LiHTABD · THF extrem hydrolyseempfindlich und verglüht an der Luft augenblicklich. Wegen der Unlöslichkeit in Benzol, THF und Dioxan konnte weder ein NMR-Spektrum aufgenommen noch eine Molgewichtsbestimmung durchgeführt werden.

γ) 1-Lithium-B-trimethylsilyl-1.8.10.9-triazaboradekalin

Die Gewinnung eines Trimethylsilylderivates des Triazaboradekalins HTABD-$SiMe_3$ (vergl. Kap. II) legte nahe, auch dieses einer Metallierung mit LiMe zu unterwerfen. Die Umsetzung verläuft bei ZT in THF glatt nach (16). Nach Einengen und Abkühlen kristallisiert die Verbindung als THF-Solvat in insgesamt 62% Ausbeute aus.

$$\text{HTABD-SiMe}_3 + \text{LiMe} \longrightarrow (\text{LiTABD-SiMe}_3)_2 \cdot n\ \text{THF} + \text{MeH} \qquad (16)$$

Tabelle 5 gibt die unter verschiedenen Trocknungsbedingungen erhaltenen Solvate sowie deren Schmelzpunkte wieder.

Das letzte THF-Molekül ist sehr fest gebunden und läßt sich auch bei erhöhter Temperatur im HV nicht abspalten. Die Verbindungen sind gut löslich in Benzol und THF und thermisch recht stabil. Sie sind erwartungsgemäß sehr hydrolyse- und extrem sauerstoffempfindlich. Wird nicht auf extremen Luftausschluß geachtet, so sintert die Substanz bald unter Gelbfärbung

Tabelle 5: Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Ätherate $[LiTABD \cdot SiMe_3]_2 \cdot n\ THF$

p [Torr]	Temperatur to [°C]	Zeit	n	Smp
40	20	min	3'	80-85 (Sintern ab 70°)
1	0	"	2	95-101 (reversibel)
0,01	40	5,5Std.	1,2	70-74
0,01	55	1 Std.	1,2	"

zusammen. Unter Stickstoff sind die Verbindungen jedoch halt= bar. Auf Grund des in Benzol ermittelten Molgewichts liegen dimere Moleküle vor. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen PMR-Spektrum und ^{11}B-NMR-Spektrum.

Die δ^1H-Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt und zugeord= net, während sich der $\delta^{11}B$-Wert in Tabelle 8 findet. Die che= mischen Verschiebungen der THF-Signale in Abhängigkeit von der Anzahl n der Solvatmoleküle sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Dagegen sind die chemischen Verschiebungen der Methylenproto= nen des TABD-Gerüst vom Solvatationsgrad praktisch unabhängig.

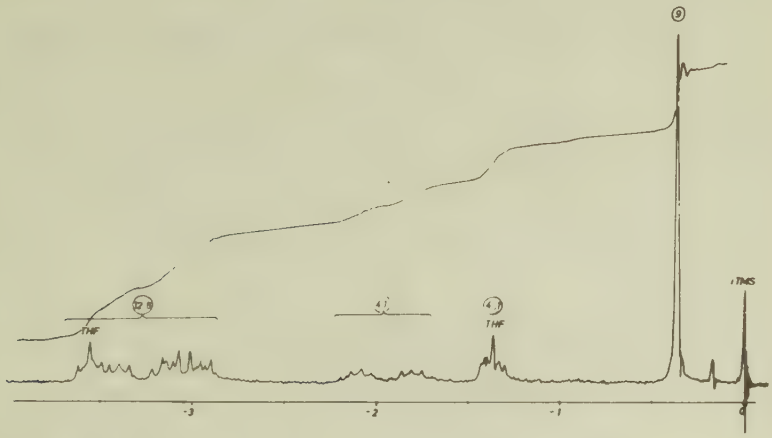


Abb. 9: PMR-Spektrum von $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot 2$ THF in Benzol

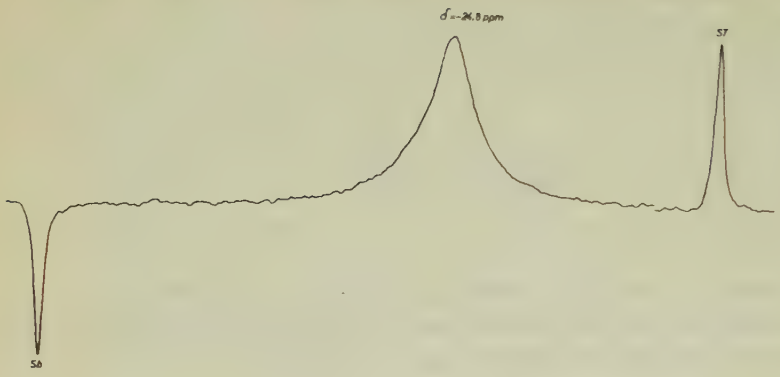


Abb. 10: ^{11}B-NMR-Spektrum von (LiTABD-$SiMe_3$)$_2$ in THF

Tabelle 6: PMR-Werte von (LiTABD-$SiMe_3$)$_2$ · 2 THF in Benzol (ca 20%ige Lösung)

$-\delta^1$H (ppm, iTMS)	Zuordnung*	Flächenverhältnis gef.	ber.	J [HZ]
M 3,56	THF			
T 3,40	A			5,5
T 3,17	F			5,5
T 3,08	C	12,8	12	6,2
T 2,96	D			5,5
(T) (2,93)	?			5,5
Qi 2,09	B	4,1	4	5,5
Qi 1,81	E			5,5
M 1,37	THF	4,1	4	
S 0,36	Me_3Si	9,0	9	
(S) (0,17)	Oxyd.prod.	)0,7)	-	

*) vergleiche Strukturformel 23

Tabelle 7: Abhängigkeit der δ ^{1}H-Werte von der Anzahl n der THF-Moleküle bei $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot n$ THF (ca 20%ige Lösungen in Benzol)

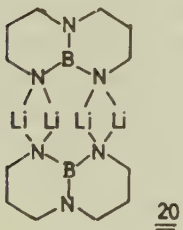
	$-\delta$ [ppm, iTMS, Benzol]				
	n = 6	n = 3	n = 2	n = 1,2	THF (5% in Benzol)
(M) THF	-3,58	-3,57	-3,56	-3,53	-3,57
(M) THF	-1,45	-1,40	-1,37	-1,31	-1,47
(S) Me_3Si	-0,34	-0,36	-0,36	-0,36	

δ) Diskussion der NMR-Spektren und der Strukturen der N-Lithiumderivate des Triazaboradekalins und Trimethylsilyltriazaboradekalins

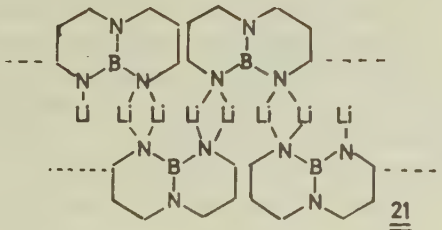
Wie Tabelle 8 lehrt, sind die δ ^{11}B-Werte der dargestellten N-Lithiumderivate des Triazaboradekalinsystems mit Ausnahme von LiHTABD gegenüber den δ ^{11}B-Werten der nichtmetalierten Verbindungen zu niedrigerem Feld verschoben.

Tabelle 8: δ ^{11}B-Werte einiger N-Lithiumaminoborane

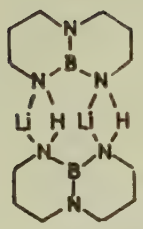
Verbindung	Li_2TABD	LiHTABD	$LiTABD\text{-}SiMe_3$
δ ^{11}B [ppm]	-27,2	-21,5	-24,8
Verbindung	H_2TABD	-	$HTABD\text{-}SiMe_3$
δ ^{11}B	-22,1	-	-22,8



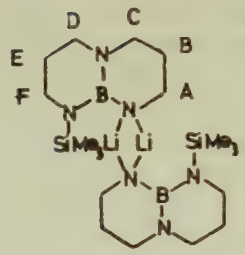
20



21



22



23

Da bei monomeren N-Lithio-aminoboranen jedoch der umgekehrte Effekt erwartet wird, sind die Spektren nur mit dimeren oder höher assoziierten Strukturen mit Lithium-Stickstoff-Bindungen in Einklang zu bringen. Allerdings ließ sich nur von 23 ein Molgewicht bestimmen, das eine dimere Struktur stützt. Für Li_2TABD und LiHTABD sind daher ebenfalls dimere Strukturen oder auch höhermolekulare wie etwa 21 anzunehmen. Möglicherweise nimmt der Assoziationsgrad mit sinkendem Solvatgehalt zu. Die Unlöslichkeit der Verbindung in Benzol und THF spricht für eine solche Annahme. (Die jeweils am Lithium koordinierenden THF-Moleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet).

Strukturvorschlag 23 wird durch das PMR-Spektrum gestützt (Abb.9), das gegenüber dem PMR-Spektrum von HTABD-$SiMe_3$ eine kräftige Verschiebung des Me_3Si-Singuletts zu niedrigeren Feld aufzeigt. Die Quartärnisierung eines Stickstoffatoms des BN_3-Systems führt zum Verlust einer BN-π-Rückbindung und gleichzeitig zu einem verstärkten π-Bindungsanteil der beiden übrigen BN-Bindungen und damit auch zu einem geringeren N-Si $p_\pi d_\pi$-Bindungsanteil. Auffällig ist, daß ein CH_2-Triplett besonders stark zu niedrigerem Feld verschoben ist. Dieses CH_2-Triplett dürfte den Protonen A (vergl. 23, oben) zuzuordnen sein, da ein Vergleich mit der chemischen Verschiebung der N-Methylgruppen von 10 und Ph_2BNHMe ebenfalls eine Verschiebung um ca 0,5 ppm zu niederem Feld ergibt, während die δ ^{1}H-Werte der N-Methylprotonen von

$Ph_2BNMeSiMe_3$ und Ph_2BNHMe beweisen, daß die Substitution eines N-H Wasserstoffs durch eine $SiMe_3$-Gruppe einen erheblich geringere Wirkung hat. Aus Tabelle 7 ergibt sich entgegen der Erwartung mit fallendem n eine Verschiebung der THF-Multi= pletts zu höherem Feld. Dieser Effekt ist mit Hilfe der Struk= tur **23** leichter zu verstehen als mit irgendeiner anderen ohne LiN-Bindung.

5. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von $Me_2BNHÄt$ mit LiMe in Äther

3,65 g (43,0 mMol) $Me_2BNHÄt$ wurden in 50 ml Äther gelöst und 98 ml einer 0,441 m LiMe-Lösung (43,2 mMol) unter Rühren zugetropft. Gemessen wurden 420 ml Methan bei 15°C und 730 Torr (40%). In zwei weiteren Ansätzen wurden 38% und 37% der berechneten Methanmenge gefunden. Nachdem noch 1 Std. bei ZT gerührt worden war, wurde von einer geringen Menge flockigen Niederschlags abgefrittet, das LM i.Vak. abgezogen und der ölige Rückstand 25 Min im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 6,55 g (≙ 90% d.Th. ber. für $Me_2BNÄtLi \cdot Ät_2O$)

Im ÖV (1,5 Stdn. bei ZT) geht eine flüchtige Komponente ab, wahrscheinlich Äther, bis sich das Öl trübte und schließ= lich kristallisierte (21% Gewichtsverlust)

Die Substanz wurde daraufhin mit Pentan digeriert und i.Vak. getrocknet. Nach 2,5 Stdn. im HV wurde ein helles, lockeres, pyrophores Pulver erhalten. Zersp.: ab ca 90°

Analyse $Me_2BNÄtLi \cdot 0{,}15\ Ät_2O = C_{4.2}H_{11.15}BLiNO_{0.2}$ (102,0)

	E	MW	gef.	ber.	
B	84,9	7,54	9,60	10,6	
N	85,4	8,34	13,6	13,7	
Alkali	67,8	13,26	1,96	1,96	Mol/100g
MG	66,7	0,11	141	102,0	

Versuch 2: Versuch der Sublimation von $Me_2BNÄtLi \cdot Ät_2O$

Es wurde versucht, das entsprechend Versuch 1 erhaltene [illegible] im ÖV zu sublimieren (ÖBT bis 110°). Jedoch blieb der überwiegende Teil als weißes, pyrophores Pulver zurück, das sich auf Grund des ^{11}B-NMR-Spektrum (^{11}B = -43,9; sehr breit) als ein nicht identifiziertes Zersetzungsprodukt auswies.

Versuch 3: Umsetzung von $Me_2BNHÄt$ mit LiMe in THF

2,04 g (24,0 mMol) $Me_2BNHÄt$ wurden in 15 ml THF bei 0° vorgelegt und 26,1 ml 0,92 m ätherische LiMe-Lösung (24,0 mMol) langsam unter Rühren zugetropft. Aufgefangen wurden 315 ml Methan bei 18° und 740 Torr (53% d.Th.). (Ein Test der LiMe-Lösung mit Wasser in der gleichen Apparatur ergab dagegen die berechnete Methanmenge.) Auf Grund des ^{11}B-NMR-Spektrums enthielt die Lösung noch wesentliche Mengen an $Me_2BNHÄt$. Nach Zugabe von weiteren 8 ml LiMe-Lösung (31% Überschuß) versiegte die Methanbildung (insgesamt: 365 ml = 61%). Nach 2 Stdn. hatten sich insgesamt 430 ml (72%) Methan entwickelt. Aus der Lösung schied sich $LiBMe_4 \cdot 4$ THF aus, deren Menge bei -30° etwas zunahm. Diese Verbindung, die auf der Kühlfritte isoliert und kurz im ÖV bei ZT getrocknet wurde, wandelte sich mit wenig Benzol zu einem in überschüssigem Benzol unlöslichen Öl um. Ausbeute: 900 mg (10%). Sie zersetzte sich in Wasser unter heftigem Gasen. Aus dem PMR-Spektrum ergibt sich, daß ein Ätherat $LiBMe_4 \cdot 4$ THF (364,3) vorlag (Abb.4).

Alkalibestimmung: E = 59,2 MW = 1,50 gef.: 0,252 Mol/100g
ber.: 0,275 Mol/100g

^{11}B-NMR : δ = +18,0 ppm (schwere ölige Phase aus Benzol)

Das THF-Filtrat wurde im ÖV eingeengt. Der zurückbleibende gelbe Sirup kristallisierte in der Kühltruhe weitgehend aus, schmolz jedoch beim Auftauen. Auf Grund der NMR-Spektren (δ ^{11}B: +18,6; +19,3; ppm Flächenverhältnis 7,5:1) handelte es sich vorwiegend um $Me_2BNÄtLi \cdot n$ THF.

Versuch 4,5,6: Darstellung von N-Lithio-diphenyl-methylaminoboran

Ph_2BNHMe wurde in THF vorgelegt und die Lithiummethyl- bzw. Lithiumbenzyllösung zugetropft. Die Versuchsdaten ent=

nehme man nachfolgender Tabelle:

Versuch	Ph_2BNHMe g	mMol	LM (ml)	LiR-Lösung ml, molar., mMol	Umsetzungst. [°C]	Methanausbeute ml	%
4	7,95	40,75	80 (THF)	63,7 0,64 40,8 (LiMe/$Ät_2O$)	10	1010 ml, 99 20°/750 Torr	
5	4,91	25,2	30 (THF)	27,3 0,64 25,2 (LiMe/$Ät_2O$)	5	465ml 75% 20°/750 Torr	
6	5,40	27,7	30 (THF)	18,0 1,54 27,7 (LiBu/Hexan)	0	-	

Zu Versuch 4:

Das LM wurde im ÖV abgezogen. Das trübe Öl kristallisierte nach 10 Min. zu einer weißen, weichen Masse, die mit 20 ml Pentan digeriert, abgefrittet und zweimal mit Pentan gewaschen wurde. Nach kurzem Trocknen im ÖV wurde eine weiche, "klumpige" Substanz erhalten, deren Zersetzungsbereich 45-55° betrug. Die Substanz ist löslich in THF und Benzol und etwas löslich in Pentan.

Analyse $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 4{,}4$ THF (719,4)

	E	MW	gef.	ber.
B	194,9	5,30	2,96	3,01
N	231,4	6,14	3,72	3,90
	135,5	3,72	3,84	

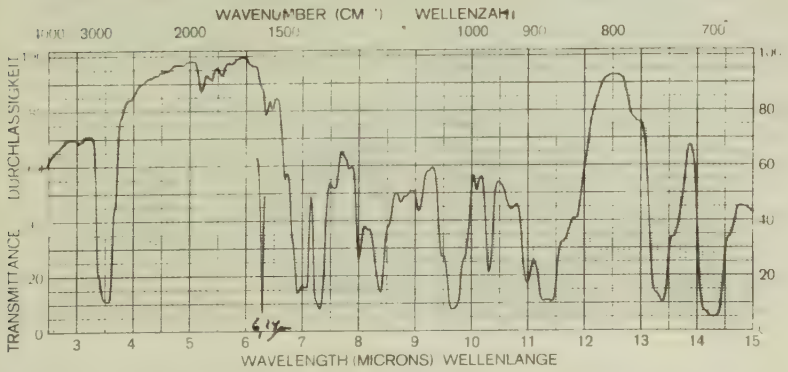


Abb. 11: IR-Spektrum von $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 4{,}4$ THF (in Nujol)

Bei 15° kristallisierten aus dem Pentanfiltrat nach einigen Tagen schöne, farblose Kristalle, deren Menge bei 0° noch etwas zunahm. Ausbeute: 0,4 g Smp.: 48-55°

Analyse: $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 3\ THF = C_{38}H_{50}B_2Li_2N_2O_3$ (618,4)

	E	MW	gef.	ber.
B	109,75	3,48	3,43	3,50
Li*	106,2	2,31	2,18	2,24
N	170,8	5,56	4,56	4,53

*) Flammenfotometrisch

Zu Versuch 5:

Nach Abziehen des LM im ÖV blieb ein farbloser Sirup zurück, der im HV nach ca 1 Std. zu einer weichen Masse auskristallisierte, die abgefrittet, mit Pentan gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute: 7,6 g Zersp. ca 45-55°

Analyse: $[(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 2\ THF] \cdot 2\ THF = C_{42}H_{58}B_2Li_2N_2O_4$ (690,5)

	E	MW	gef.	ber.
B	230,6	7,25	3,45	3,14
N	199,0	5,92	4,16	4,16
MG	628,4	0,545•270	(230,2)*	

*) $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 2\ THF + 2\ THF = 690,5 : 3 = 230,2$

Zu Versuch 6

Nach Abziehen des LM im ÖV blieb ein honigartiger, sehr zähflüssiger Sirup zurück. Animpfen mit einem Kristall von $(Ph_2BNMeLi)_2 \cdot 3\ THF$ führte nicht zur Kristallisation.

Analyse: $Ph_2BNMeLi \cdot 2\ THF = C_{21}H_{29}BLiNO_2$ (345,24)

	E	MW	gef.	ber.
B	300,1	7,93	2,86	3,14
Li	313,0	5,76	1,84	2,01
N	302,8	9,13	4,22	4,06
MG	258,7	0,155°	390	345,24

Versuch 7: Umsetzung von HTADB mit LiBu

2,19 g (8,70 mMol) HTADB wurden in ca 20 ml THF gelöst und bei 0° mit 3,74 ml 2,324 m LiBu-Lösung in Cyclohexan (8,70mMol) tropfenweise versetzt. Kurz auf ca -30° abgekühlt, kristallisierte das Lithiumsalz in Form winziger, weißer Kristalle aus. Eine Probe der Suspension wurde umgehend ^{11}B-NMR-spektroskopisch vermessen. Nach 24 Stdn. wurde die ausgefallene Verbindung abgefrittet, mit 5 ml kühlen Pentan gewaschen und kurz bei 10 Torr getrocknet. Ausbeute: 1,1 g. Smp.: 175-177° (reversibel). Erweichen ab ca 160°.

Analyse: $[LiN(BPhNMe)_2 \cdot THF]_2 = (C_{18}H_{24}B_2LiN_3O)_2$ (653,94)

	E	MW	gef.	ber.
B	43,7	2,82	6,97	6,63 (H_2O_2/H_2SO_4)
Li	flammenphot.		2,19	2,12
N*	76,9	4,91	13,4	12,85 (Kjeldahl)
Alkali**	43,9	3,98	0,906 Mol/100g	0,917 Mol/100g
MG	138,1	0,052°	620	653,94

* Da der Hydrazinstickstoff nur 1 Äquivalent Säure bindet, muß der Meßwert mit 1,5 multipliziert werden.

** gefundener MW zu niedrig, da sich evt. bei der Hydrolyse etwas Amin verflüchtigte.

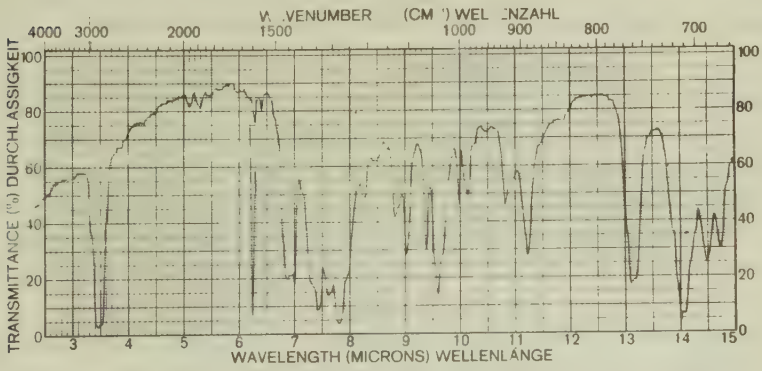


Abb. 12: IR-Spektrum von $[LiN(BPhNMe)_2 \cdot THF]_2$ (in Nujol)

Versuch 8: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit LiBu in THF

1,97 g (22,9 mMol) $MeB(NHMe)_2$ wurden in 15 ml THF gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz-Lösung 29,8 ml 1,54 m LiBu-Lösung (45,8 mMol) in Hexan langsam zugetropft. Die Lösung trübte sich rasch unter Flockenbildung. Das LM wurde zur Hälfte abgezogen und umgehend ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen (Gasentwicklung im Röhrchen deutete auf eine Zersetzungsreaktion hin). In der Tiefkühltruhe schieden sich aus dem geklärten Filtrat große farblose Kristalle von $MeB(NMeLi)_2 \cdot 2\ THF$ aus, die auf der Kühlfritte isoliert, mit etwas Pentan gewaschen und kurz im ÖV getrocknet wurden.
Ausbeute: ca 800 mg (14%) Zers.p. 50°

Analyse: $MeB(NMeLi)_2 \cdot 2\ THF = C_{11}H_{25}BLi_2N_2O_2$ (242,02)

	E	MW	gef.	ber.
B*	159,45	3,06	2,07	4,89
N	95,8	7,80	11,4	11,56
Alkali	159,45	26,30	1,64$_6$ Mol/100g	1,65$_3$ Mol/100g
Li**	(159,45)	-	5,76	5,73

* Die Boranalyse bereitet wegen der Flüchtigkeit der Dimethylborsäure Schwierigkeiten.

** Differenzbestimmung

Versuch 9: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit LiBu in Äther

3,92 g (45,7 mMol) $MeB(NHMe)_2$ wurden in einem Gemisch aus 20 ml Äther und 50 ml Pentan gelöst und bei -30° mit 39,3 ml 2,32 m LiBu-Lösung in Cyclohexan umgesetzt. Die entstandene Suspension wurde 30 Min. nachgerührt, kurz auf ca 0° aufgetaut und die entstandene klare Lösung auf -78° abgekühlt. Es kristallisierte die farblose Lithiumverbindung aus, die auf der Kühlfritte mit 10 ml Pentan gewaschen wurde. Von anhaftendem Pentan wurde die Substanz im ÖV befreit.
Ausbeute: 7,8 g (54% d.Th.). $MeB(NMeLi)_2 \cdot 3\ Ät_2O$ erweicht beim Auftauen auf Raumtemperatur unter Zersetzung.

Analyse: $MeB(NMeLi)_2 \cdot 3\ Ät_2O = C_3H_{27}BN_2Li_2O_3$ (320,18)

	E	MW	gef.	ber.	
B	256,4	5,34	2,26	3,38	
N	191,9	12,03	8,87	8,55	
Alkali	256,4	31,65	1,23	1,25	Mol/100g
MG	248,8	0,455°	128		

Versuch 10: Umsetzung von Triazaboradekalin mit LiBu in THF (1:2)

41,0 ml einer 1,54 m Lithiumbutyllösung in Hexan (63,2 mMol) wurden unter Rühren und schwachem Kühlen zu einer Lösung von 4,40 g (31,6 mMol) H_2TABD in 30 ml THF langsam zugetropft. Im Tiefkühlschrank schied die Lösung farblose Kristalle von Li_2TABD, n THF aus, die auf einer Kühlfritte abgefrittet und mit THF und Pentan gewaschen wurden. Beim Waschen mit Pentan verwitterten die Kristalle oberflächlich. Die Substanz wurde kurz im Stickstoffstrom getrocknet und kühl aufbewahrt.
Ausbeute: 7,1 g (78%) Zers.p.: 70-80°
Zur Analyse wurde die Substanz in einen mit Stickstoff gefüllten Erlenmeyerschliffkolben gegeben und vorsichtig hydrolysiert.

Analyse: $Li_2TABD \cdot 1{,}9\ THF = C_{13{,}6}H_{27{,}2}BLi_2N_3O_{1{,}9}$ (287,9)

	E	MW	gef.	ber.	
B	122,4	4,27	3,78	3,76	
N*	74,1	7,38	13,95	14,60	
Alkali	122,4	21,53	1,74	1,74	Mol/100g
Li**	-	-	5,08	4,82	

*) Die Stickstoffanalyse wurde zuerst durchgeführt. Durch mehrmaliges Öffnen des Kölbchens wird THF gesättigter Stickstoff abgeblasen, so daß der THF-Gehalt abnimmt.
**) Differenzbestimmung. Fehler bei Stickstoff- und Alkalianalyse sowie unterschiedlicheer Verwitterungsgrad wirken sich stark aus.

Ein Teil der Verbindung wurde 1 Std. im ÖV bei 0° getrocknet. Dabei entstand ein weißes, pulvriges Produkt, das sich oberhalb 140° unter Sintern zersetzte.

Analyse: $Li_2TABD \cdot 1{,}4\ THF = C_{11{,}6} \cdot H_{32{,}2}BLi_2N_3O_{1{,}4}$ (251,4)

	E	MW	gef.	ber.	
B	107,1	4,25	4,27	4,31	
N	49,45	5,80	16,4	16,7	
Alkali	144,3	28,5	1,975	1,99	Mol/1oog
Li	-	-	5,57	5,52	

1,9 g des Solvats $Li_2TABD \cdot 2$ THF wurden 40 m bei ZT im ÖV getrocknet. Danach wurde die Substanz mit einem Glasstab zerrieben und nach 1 Std. im HV bei 40° getrocknet. Auswaage: 0,90 g (ber. für $Li_2TABD \cdot 1$ THF: 0,92 g. In einer Wägefälle wurden 0,25 g THF aufgefangen und IR-spektroskopisch identifiziert. Das Monotetrahydrofuranat ist pyrophor. Zers.p. 140°

Analyse: $Li_2TABD \cdot 1$ THF = $C_{10}H_{20}BLi_2N_3O$

	E	MW	gef.	ber.	
B	130,5	5,70	4,73	4,86	
Alkali	130,5	28,62	2,20	2,24	Mol/100g

Versuch 11: Umsetzung von Triazaboradekalin mit LiMe (1:1)

2,78 g (20,0 mMol) H_2TABD wurden in 25 ml THF gelöst und unter Rühren mit 18,2 ml einer 1,10 m LiMe-Lösung (20,0 mMol) langsam umgesetzt. Nach Einengen der Lösung i.Vak. wurde ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen. Beim längeren Stehen in der Tiefkühltruhe schied sich an der Glaswand des Kolbens ein dünner, weißer Belag ab. Davon wurde die Lösung abdekantiert und das LM im Vakuum abgezogen. Dabei kristallisierte LiHTABD in Form einer hellen, lockeren Substanz aus, die mit etwas Pentan gewaschen wurde. Ausbeute: 1,4 g (35%). Die Verbindung ist in Pentan etwas löslich. Zers.: 70-100° unter Sintern.

Analyse: LiHTABD · 0,8 THF = $C_{9,2}H_{18,4}BLi_2N_3O_{0,8}$ (202,6)

	E	MW	gef.	ber.	
B	104,3	5,14	5,33	5,33	
Alkali	104,3	23,38	2,24	$1,97_5$	Mol/100g

Versuch 12: Umsetzung von Triazaboradekalin mit LiBu (1:1)

39,8 ml einer 1,58 n LiBu-Lösung in Petroläther (61,3mMol) wurden unter schwacher Kühlung zu einer Lösung von 8,53 g (61,3 mMol) H_2TABD in ca. 100 ml THF zugetropft. Die schwache blaugrüne Lösung blieb mehrere Wochen im Tiefkühlschrank stehen. Dabei kristallisierte eine weiße Substanz aus, die auch bei ZT nicht mehr in Lösung ging. Nach Abdekantieren des LM wurde der Rückstand mehrmals intensiv mit Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute: 4,6 g LiHTABD (52%). Zers.p.: ab ca 140° unter Sintern. Die Verbindung ist extrem hydrohyseempfindlich und an der Luft pyrophor.

Analyse: LiHTABD = $C_6H_{13}BLiN_3$ (144,95)

	E	MW	gef.	ber.	
B	115,1	7,63	7,17	7,18	
N	103,1	20,04	27,2	27,8	
Alkali	82,3	22,1	2,69	2,76	Mol/100g
Li	Differenzbest.		5,17	4,78	

Versuch 13: Umsetzung von HTABD-$SiMe_3$ mit LiMe

6,40 g (30,3 mMol) HTABD-$SiMe_3$ wurden in 20 ml THF vorgelegt und mit 46 ml 0,665 m ätherische LiMe-Lösung bei ZT langsam unter Rühren umgesetzt. Es entwickelten sich 790 ml Methan (ber. 775) bei 25° und 760 Torr. Von der farblosen, klaren Reaktionslösung wurde etwas LM i.Vak. abgezogen. Plötzlich kristallisierte weißes LiTABD-$SiMe_3$ spontan aus. Die Kristalle wurden abgefrittet, mit je 20 ml Äther und Pentan gewaschen und bei 40 Torr getrocknet. Erhalten wurde eine schneeweiße, lockere, feinkristalline, in THF, Dioxan und Benzol lösliche Substanz, die extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich war. Ausbeute: 4,7 g (48% d.Th.). Smp.: 80-85°C (Sintern ab 70°)

Analyse: $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot 3\ THF = C_{30}H_{66}B_2N_6O_3Si_2$ (660,62)

	E	MW	gef.	ber.	
B	85,0	2,62	3,34	3,33	
N	66,0	6,08	12,9	12,9	
Alkali	85,0	10,54	1,24	1,23	Mol/100g
Li	Differenzbest.		2,21	2,12	

Nach 2,5 Stdn. im HV verlor die Verbindung ihr kristalline Beschaffenheit und hatte sich in eine klebrige Masse verwandelt. Nach weiteren 2 Stdn. im HV bei 40° wurde die Masse mit 15 ml Pentan verrieben. Es entstand eine milchige Suspension. Nach Abziehen von Pentan resultierte ein lockeres Produkt und nach einer weiteren Stunde Trocknen im HV ließ sich eine schneeweiße, wachsartige Substanz von der Glasoberfläche abschaben. Die in Benzol, PÄ und THF lösliche Substanz wurde ab 70° weich und war bei 74° teilweise geschmolzen. Das erhaltene Produkt entsprach der Zusammensetzung $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot 1{,}2$ THF. Nach nochmaligem einstündigen Trocknen im HV bei 55° spaltete sich kein weiteres THF ab.

Analyse: $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot 1{,}2$ THF = $C_{22,8}H_{51,6}B_2N_6Li_2O_{1,2}Si_2$ (520,82)

	E	MW	gef.	ber.	
B	121,05	4,45	3,94	4,16	
N	62,5	7,12	15,35	16,14	
Alkali	121,05	18,74	1,55	1,54	Mol/100g
Li	Differenzbest.		2,7	2,66	
MG	152,2	0,085°	416	(434,0)*	

*) Nimmt man an, daß in benzolischer Lösung 5 Mol THF in $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot$ THF gebunden sind, während 1 Mol THF in Lösung geht, so ergibt sich rechnerisch ein Molgewicht von 434,0.

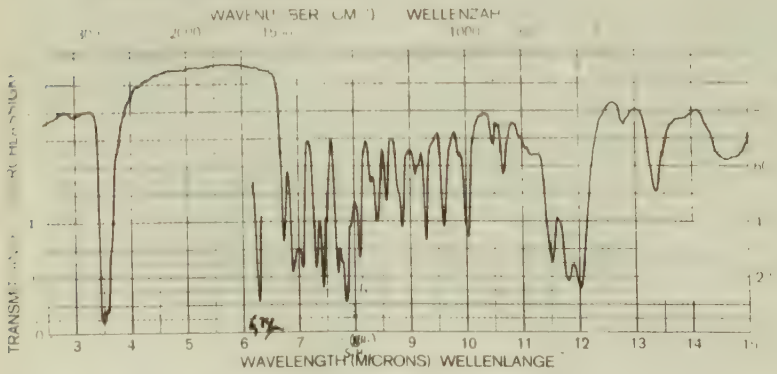


Abb. 13: IR-Spektrum von $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot 1{,}2$ THF (in Nvjol)

Bei -30° kristallisierte im Laufe von Wochen aus dem ersten Filtrat ein weißes Produkt, das auf der Kühlfritte abgefrittet, mit etwas Pentan gewaschen und im ÖV bei ca 0° kurz von Pentanresten befreit wurde. Ausbeute: 2,1 g LiTABD-$SiMe_3$ · THF (14% d.Th.). Smp. 95-101° (reversibel)

Analyse: $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2 \cdot 2\ THF = C_{26}H_{58}B_2Li_2O_2N_6Si_2$ (578,51)

	E	MW	gef.	ber.
B	115,6	3,86	3,62	3,74
N	71,2	7,22	14,2	14,53
Alkali	115,6	15,71	1,36	1,38
Li	Differenzbest.		2,41	2,40

Aus dem ^{11}B-NMR-Spektrum ergibt sich, daß die Substanz ebenso wie $(LiTABD\text{-}SiMe_3)_2$ · 1,2 THF dimer vorliegen muß. Daher wurde hier auf eine MG-Bestimmung verzichtet.

II. Zur Darstellung von N-Silyl- und N-Stannylaminoboranen

1. Allgemeines

N-Silyl-monoalkylaminoborane $R_3Si-NR'-BX_2$ sind in bequemer Reaktion durch SiN-Spaltung von N-Alkyl-hexamethyldisilazan mit Dialkylborhalogeniden zugänglich[10)11)12)], während homologen N-Stannylaminoborane bislang

$$(Me_3Si)_2NR' + R_2BCl \longrightarrow R_2"BNR'SiMe_3 + Me_3SiCl \qquad (17)$$

unbekannt waren.

Ein N-Silyl-aminoboran über ein N-Lithium-aminoboran synthetisierten erstmals H.Nöth und S.Lukas[2)] und wiesen damit gleichzeitig die Existenz des intermediär gebildeten N-Lithium-aminoborans nach.

$$Bu_2BNH_2 + LiBu \longrightarrow Bu_2BNHLi + BuH \qquad (18)$$

$$Bu_2BNHLi + Me_3SiCl \longrightarrow Bu_2BNHSiMe_3$$

Wir versuchten diese Methode im Rahmen unserer Untersuchungen über N-Lithium-amino-borane weiter auszubauen und Silyl- und Stannylaminoborane zu synthetisieren, die über Reaktion (17) nicht zugänglich sind.

Die Metallierung von Monoalkylaminoboranen ist in Kap.I beschrieben. Es wurde gefunden, daß die Metallierung von R_2B-NHR' nicht immer quantitativ zu $R_2B-NR'Li$ verlaufen. Im Gegensatz dazu gelingt die Metallierung beim Triazarboradekalin glatt, da das starre Ringgerüst auch bei höheren Temperaturen eine Quartärisierung des Boratoms sowie Ligandenaustauschreaktionen verhindert. N-Lithiumderivate des Triazaboradekalins sind daher als Zwischenprodukte für Synthesen wertvoll.

2. Darstellung von N-Silyl- und N-Stannylaminoboranen über N-Lithio-aminoborane

a. Darstellung von Trimethylsilyl- und Trimethylstannyl-aminobranen

Bei der Umsetzung einer Lösung der Metallierungsprodukte von $Me_2BNHÄt$ mit Me_3SiCl erhält man $Me_2BNÄtSiMe_3$ (in Übereinstimmung mit der beobachteten Methanentwicklung) in 35% Ausbeute.

Analog fällt $Ph_2BNMeSiMe_3$ bei der Umsetzung nach (19) an, allerdings in schlechter Ausbeute. Diese ist unabhängig davon,

$$Ph_2BNMeLi + Me_3SiCl \longrightarrow Ph_2BNMe\text{-}SiMe_3 \qquad (19)$$

ob man die Me_3SiCl-Lösung oder die "$Ph_2BNMeLi$"-Lösung vorlegt. Bei der Destillation erhält man einen beträchtlichen Vorlauf einer butylgruppenhaltigen Verbindung, deren Bildung auf Gegenwart von LiBu in Substanz oder komplexer Form in metallierten Aminoboran zurückzuführen ist. Der nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Rückstand scheidet ein schweres Öl aus, das auf Grund des ^{11}B-Kernresonanzspektrums Bor der Koordinationszahl 4 enthält ($\delta^{11}B$ = +5 ppm). Wird das Öl vor der Destillation nicht abgetrennt, so läßt sich aus dem reichlich anfallenden Destillationsrückstand $LiBPh_4$ isolieren. Dies läßt darauf schließen, daß sich bei der Metallierung von Ph_2BNHMe Nebenprodukte bilden (vergl. auch Kap.I).

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß nach (20)

$$Ph_2BNMeLi + Me_3SnCl \longrightarrow Ph_2BNMeSnMe_3 \qquad (20)$$

das Trimethylstannyl-methylamino-diphenylboran in 49% Ausbeute anfällt, so daß die Ursache der schlechten Ausbeuten des Silylaminoborans nach (19) nicht unbedingt in einer unbefriedigenden Metallierungsreaktion zu suchen ist.

Die Umsetzungen von LiHTABD mit Me_3SiCl und Me_3SnCl verlaufen erwartungsgemäß glatt. Die Ausbeuten dürften bei homogener Reaktion in THF noch wesentlich höher liegen.

Durch Umsetzung von 1.8-Dilithium-triazaboradekalin mit 2 Mol Me_3SiCl erhält man nicht das 1.8-Disilylderivat, son-

dern es fällt 1-Lithium-8-trimethylsilyl-triazaboradekalin vermengt mit LiCl in Form eines weißen pyrophoren Pulvers an. Das Kalottenmodell lehrt, daß in Li_2TABD nur eine Trimethylsilylgruppe aus räumlichen Gründen eingebaut werden kann.

Nicht isoliert werden konnte das nach (21) erwartete

$$Me_2BNÄtLi + Me_3SnCl \xrightarrow{?} Me_2BNÄt\text{-}SnMe_3 \qquad (21)$$

N-Trimethylstannyl-monomethylamino-dimethylboran. Vielmehr fiel bei der Destillation, neben einer geringen Menge eines nicht identifizierbaren Substanzgemisches, Bortrimethyl an, das an der Luft mit grüner Flamme verbrannte, sowie N-Äthyl-hexamethyl-distannazan in 56% Ausbeute.

Die Bildung des Distannazans kann ein Hinweis auf das nach (9) als Zersetzungsprodukt bei der Metallierung postulierte $Li_2NÄt$ sein. Jedoch weist das bei der Destillation auftretende BMe_3 auf Zersetzung eines zunächst im Reaktionsgemisch vorliegenden Stannylaminoborans gemäß (22) hin, eine Reaktion,

$$2\ Me_2B\text{-}NÄt\text{-}SnMe_3 \longrightarrow (Me_3SnN)_2Ät + (Me_2B)_2NÄt \downarrow BMe_3 + (MeB\text{-}NMe)_3 \qquad (22)$$

die an die thermische Zersetzung von Diborylaminen $RN(BMe_2)_2$ erinnert, die sich oberhalb 120° zu Trialkylboran und Borazol zersetzen.

b. N-Silylierte Triazaboradekaline

Die Umsetzung von LiHTABD mit Me_2SiCl_2 im Molverhältnis 1:1 liefert ein zähes sirupartiges Produkt. Bei der Destillation im HV erhält man eine geringe Menge eines ebenfalls sirupartigen Destillats,

$$LiHTABD + Me_2SiCl_2 \longrightarrow HTABD\text{-}SiMe_2Cl + LiCl \qquad (23)$$

das beim Abkühlen glasartig erstarrt. Auf Grund des PMR-Spektrums scheint die Substanz nicht einheitlich zu sein. Auch der Cl-Gehalt liegt etwas zu niedrig. Die hohe Viskosität läßt wie erwartet auf starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

schließen. Hingegen liefert die Umsetzung von LiHTABD mit Me_2SiCl_2 im Molverhältnis 2:1 das Bis(HTABD)dimethylsilan in guter Ausbeute als dickflüssiges, im HV destillierbares Öl.

$$2\ LiHTABD + Me_2SiCl_2 \longrightarrow HTABD\text{-}SiMe_2\text{-}TABDH + 2\ LiCl \qquad (24)$$

c. Darstellung eines Dimethylchlorstannylaminoborans

Die Metallierung von Ph_2BNHMe mit LiR und anschließende Umsetzung mit Me_2SnCl_2 liefert das Dimethylchlorstannyl-

$$Ph_2BNMeLi + Me_2SnCl_2 \longrightarrow Ph_2BNSnMe_2Cl \qquad (25)$$

methylamino-diphenylboran nach (25). Die Ausbeute liegt wegen der erweiterten Möglichkeiten für Nebenreaktionen naturgemäß geringer als bei Umsetzung nach (20). Von den zahlreichen Nebenprodukten ließ sich nur $PhMe_2SnCl$ identifizieren. Die Bildung dieser Verbindung, die etwas überraschend ist, läßt sich vielleicht auf Ligandenaustauschreaktionen zurückführen. Bei der HV-Destillation des in reichlicher Menge anfallenden Destillationsrückstandes über eine Kurzwegdestille geht ein gelblichgrün fluoreszierendes Destillat über, das auf Grund des PMR-Spektrums eine Fülle von Verbindungen enthalten muß.

3. Eigenschaften der Silyl- und Stannyl-aminoborane

Die dargestellten Silyl- und Stannylaminoborane sind alle sehr hydrolyseempfindlich. $Ph_2BNMe\text{-}SnMe_3$ färbt sich durch Spuren von Sauerstoff gelb.

Einige physikalische Daten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Ausbeuten und physikalische Eigenschaften von N-Silyl- und N-Stannylaminoboranen

	Verbindung	Ausbeute [%]	Kp[°C/Torr] (Smp)	$\delta^{11}B$	Niedrigfeldverschiebung Δ [ppm] *
24	$Me_2BNÄt\text{-}SiMe_3$	35	81°/85	-51,0	6,4
25	$Ph_2BNMe\text{-}SiMe_3$	16	85/0,01	-48,0	7,2
26	$Ph_2BNMeSnMe_3$	48	96-98/0,01	-45,2	-4,4
27	$Ph_2BNMeSnMe_2Cl$	6	(99-103)	-45,3	-4,5
28	$HTABD\text{-}SiMe_3$	49	61/1	-22,8	0,7
29	$HTABD\text{-}SiMe_2Cl$	10	115/0,01	-22,7	0,6
30	$(HTABD)_2SiMe_2$	65	125/0,01	-22,6	0,5
31	$HTABDSnMe_3$	24	65/0,01	-23,5	-1,4
	Ausgangsverb.				
32	$Me_2BNHÄt$		60/760	-45,8	
33	Ph_2BNHMe		91/0,01(63°)	-40,8	
34	H_2TABD		87/7(40-42)	-22,1	

*) Niedrigfeldverschiebung gegenüber den freien Aminoboranen

Die Siedepunkte der Silylderivate liegen teilweise niedriger als die der entsprechenden Aminoborane. Die Stannylierung bewirkt trotz der starken Zunahme des Molgewichts nur eine geringfügige Erhöhung der Siedepunkte. Der umgekehrte Effekt ist bei den Schmelzpunkten festzustellen. Lediglich beim Einbau einer Me_2ClSn-Gruppe ist wegen der Zunahme des polaren Charakters ein höherer Schmelzpunkt als beim freien Aminoboran festzustellen.

Die $\delta^{11}B$-Werte sind in Tabelle 9, die $\delta^{1}H$-Werte in Tabelle 10 und Kopplungskonstanten der Stannylaminoborane in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 10: ^{1}H-Kernresonanzdaten der Silyl- und Stannyl=aminoborane

Verb.	LM	Standard	δ^1H (ppm) NR	BR	SiMe bzw. SnMe
24	C_6H_6	iTMS	Q -3,03 T - 1,92	-0,38, -0,33	-0,14
25	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	S -3,05	-7,42	-0,10
28	C_6H_6	iTMS	T: -3,0 -2,96, -2,85, -2,83 NH: -1,90 Qi: -1,74; -1,68		-0,12
30	C_6H_6	iTMS	m: -2,84 M -1,70		-0,26
26	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	S -3,13	M-7,55	-0,16
27	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	S -3,20	M-7,70	-0,42
31	C_6H_6	iTMS	T -2,87 T -2,71 T -2,65 NH: -1,0	-	-0.17
32	C_6H_6	iTMS	Qi -2,79 T -0,83	-0,35 -0,32	-
33	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	S -2,97 S -2,97	-7,44	-
34	C_6H_6	iTMS	T -2,93 T -2,83	-	-
ÄtN$(SnMe_3)_2$	C_6H_6	iTMS	Q -3,27 T -1,03		-0,17

Tabelle 11: Kopplungskonstanten einiger N-Stannylaminoborane

Verb.	$J_{117SnNCH}$ [Hz]	$J_{119SnNCH}$ [Hz]	$J_{117SnCH}$ [Hz]	$J_{119SnCH}$ [Hz]
26	34,5	36,0	54,5	57,0
27	44	46	67	69
31	-	-	57,2	59,5

4. Diskussion

Zur magnetischen Abschirmung des Boratoms in Aminoboranen trägt die BN-π-Bindung Beträchtliches bei. Die Abschirmung steigt sowohl mit der Zahl der BN-Bindungen je Boratom als

auch mit der Stärke der BN-Bindung[6]. N-Substituenten, die durch Ausbildung von dp-π-Bindungen um das Elektronenpaar der BN-π-Bindung konkurrieren, sollten daher eine Verschiebung des ^{11}B-Kernresonanzsignals zu niedrigerem Feld bewirken.

Im Vergleich zu R_2BNHR' findet man in $R_2BNR'SiMe_3$ die erwartete Niedrigfeldverschiebung um ~ 7 ppm (siehe Tabelle 9), während sie in den SiR_3- und SnR_3-Derivaten des Triazaboradekalins nur ~ 1 ppm beträgt; hierfür wird die innermolekulare Kompensation der Elektronenverschiebung über das dritte N-Atom verantwortlich gemacht. Bei dem Stannylaminoboran 26 und 27 ist die Niedrigfeldverschiebung geringer als in dem entsprechenden Silylaminoboran 25 und beträgt ca 4,5 ppm, in Übereinstimmung mit einer geringeren dp-π-Wechselwirkung der SnN-Bindung.

Bei den Monochlordimethylsilyl- bzw. Monochlordimethylstannyl-Aminoboranen läßt sich gegenüber den entsprechenden Trimethylverbindungen keine meßbare zusätzliche Niedrigfeldverschiebung des ^{11}B-Signals feststellen, obgleich die Akzeptorfähigkeit der Gruppe gestiegen sein sollte. Möglicherweise kompensiert ein erhöhter Nachbargruppenanisotropieeffekt die durch weitere Schwächung der BN-Bindung zu erwartende geringere Abschirmung des Boratoms, oder es kommt zu einer schwachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Bor- und Chloratom.

5. Beschreibung der Versuche

Versuch 14: Darstellung von Me_2B-NÄt-$SiMe_3$

3,95 g $Me_2BNHÄt$ (46,5 mMol) wurden in einem 250 ml Zweihalskolben in ca 125 ml Äther vorgelegt. Unter Eiskühlung tropften 29,4 ml einer 1,58 m LiBu-Lösung (in PÄ) (46,5 mMol) zu. Die klare farblose Lösung wurde noch 1 Std. bei ZT gerührt; danach tropften 5,05 g Me_3SiCl (46,5 mMol), gelöst in 40 ml Äther, zu. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde vom LiCl abgefrittet, das LM bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand über eine 20 cm Vigreuxkolonne mit Kolonnenkopf fraktioniert.

1.) Vorlauf bis Kp_{91} 78°

2.) Hauptfraktion Kp_{85} 79-81°, 3,1 g Me_3Si-NÄt-BMe_2 (35%)

Analyse: Me_2B-NÄt-$SiMe_3$ = $C_7H_{20}BNSi$ (157,15)

	E	MW	gef.	ber.
B	71,7	3,82	5,76	6,88
N	70,8	4,06	8,03	8,86
MG	188,3	0,292	151	157,15

Versuch 15: Versuch zur Darstellung von Me_2B-NÄt-$SnMe_3$

5,35 g (63,0 mMol) $Me_2BNHÄt$ wurden in 50 ml Äther gelöst und mit 57,8 ml einer 1,09 m LiMe-Lösung (58,3 mMol) unter Rühren umgesetzt. Aufgefangen wurden 550 ml Methan bei 15° und 745 Torr (38%). Durch Erhitzen unter Rückfluß vermehrte sich die Methanmenge nicht wesentlich. Daraufhin fügte man 12,55 g (63,0 mMol) Me_3SnCl, in 50 ml Äther gelöst, schnell hinzu. Vom abgeschiedenen LiCl wurde abfiltriert, das LM abdestilliert und der Rückstand bei 35 Torr destilliert. Ein Vorlauf wurde ab 75° aufgefangen. Bei einer ÖBT von 120° schoß alles trotz guten Rührens innerhalb weniger Sekunden über. In einer zwischengeschalteten Kühlfalle befand sich BMe_3, das an der Luft mit grüner Flamme verbrannte. Danach hatte sich das Produkt während der Destillation zersetzt. Das übergegangene Produkt wurde bei 8 Torr redestilliert:

1. Fraktion: Kp_8 60-63°, 1,2 g
2. Fraktion: Kp_8 63-80°, 0,78 g
3. Fraktion: Kp_8 85-87°, 6,06 g

Wenig Destillationsrückstand. Eine zwischengeschaltete Kühlfalle blieb leer.

Die Fraktionen 1, 2 stellten nicht identifizierte Substanzgemische dar, deren ^{11}B-NMR-Spektren in Tabelle 12 aufgeführt sind.

Tabelle 12: ^{11}B-Werte der Fraktionen 1 und 2

	1	2	3	Flächenverhältnis
Fr.1	+5,19	-45,4	-31,6	15:10:1
Fr.2	+4,63	-45,3	-48,4	20:3:1

Fraktion 3 wurde auf Grund von Analysen, Spektren (PMR-Spektrum siehe Tabelle 10) und physikalischen Daten[13] als N-Äthyl-hexamethyldistannazan identifiziert (Lit.: $Kp_{15}=93^{o}$; gef. $Kp_{8}=85-87^{o}$)

Versuch 16: Darstellung von $Ph_2B\ NMe\text{-}SiMe_3$

9,70 g (49,7 mMol) Ph_2BNHMe_2 wurden in 50 ml THF gelöst und mit 32,3 ml 1,54 m (49,7 mMol) LiBu-Lösung in Hexan unter Rühren bei ca 10^{o} metalliert. Danach wurde eine Lösung von 5,40 g (49,7 mMol) Me_3SiCl gelöst in 30 ml Pentan, langsam zugetropft und 30 m nachgerührt. Alles Flüchtige wurde im Vakuum abgezogen, der ölige Rückstand mit 20 ml Benzol digeriert und vom ausgefallenen LiCl abgefrittet (gef.: 1,8 g ≙ 85%). Die Vakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

1.) Kp_1 50-75°, 0,5 g
2.) $Kp_{0,01}$ 75-76°, 2,11 g
3.) $Kp_{0,01}$ 78-85°, 0,58 g
4.) $Kp_{0,01}$ 85-87°, 2,05 g $Ph_2BNMeSiMe_3$

Zurück blieb eine größere Menge eines halbfesten Produkts (s.w.u.).

Fraktion 4 erwies sich auf Grund von IR- und NMR-Spektrenvergleichen[42] mit einer authentischen Probe als die gesuchte Verbindung (siehe die Tabellen 9, 10 und 11).

Fraktion 1 und 2

Die PMR-Spektren zeigten Butylgruppen an. Auf Grund der ^{11}B-NMR-Spektren handelte es sich um keine einheitlichen Verbindungen.

Tabelle 13: $\delta^{11}B$-Werte der Fraktionen 1 und 2

	δ_1	δ_2	δ_3
1.Fr.	-50,0	-45,6	-33,8
2.Fr.	-50,1	-44,5	

Untersuchung des Destillationsrückstandes

Der gelbliche, halbfeste Destillationsrückstand wurde in 10 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und das unlösliche, weiße Produkt abgefrittet, mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 2,3 g $LiBPh_4$ (14%). Beim Umkristallisieren aus 30 ml THF fiel $LiBPh_4 \cdot 4$ THF in großen, farblosen, schuppenförmigen Kristallen an, die bei 165-168° schmolzen. Es ist gut löslich in Methylenchlorid. Ausbeute: 2,3 g

Analyse: $LiBPh_4 \cdot 3{,}7$ THF = $C_{38,8}H_{49,6}BLiO_{3,7}$ (592,95)

	E	MW	gef.	ber.
C*	253,58 f	-	75,3	76,59
H*	" f	-	7,86	8,43
B	294,1	4,79	1,76	1,83

*) Substanz wurde auf der Waage leichter, daher Einwaage unsicher.

^{11}B-NMR: δ = +6,55 (konz.Lösung in THF) bzw. δ = +5,47 (in CH_2Cl_2) ($NaBPh_4$ zeigt in Acetonitril ein scharfes Signal bei +6,3 ppm[43].)

Versuch 17: Darstellung von Ph_2B-NMe-$SiMe_3$

6,90 g (35,4 mMol) Ph_2BNHMe, gelöst in 80 ml THF, wurden wie in Versuch 16 mit LiBu (23,0 ml ≙ 35,4 mMol) umgesetzt. Me_3SiCl (3,90 g; 35,8 mMol) wurde in 70 ml Pentan vorgelegt und die Lösung des Lithioaminoborans bei ZT unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach kurzem Erhitzen wurde das LM abgezogen, der Rückstand in 40 ml Pentan aufgenommen und vom feinkörnigen LiCl abgefrittet (auf Grund einer Chloridanalyse: 27,6 mMol ≙ 78% d.Th.). Das Filtrat schied ein farbloses, schweres Öl aus (6,58 g, nach Trocknen im ÖV 5,7 g), das in THF, CH_2Cl_2 und CCl_4 gut löslich war, ohne daß es sich daraus umkristallisieren ließ. In Äther und Benzol bildete sich eine flüssige, schwere Phase aus. Das PMR-Spektrum dieser Phase in CH_2Cl_2 zeigte vorwiegend Phenyl- und THF-Protonen an. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Signal bei +2,3 ppm, während im PMR-Spektrum zahlreiche NMe-Signale geringer Intensität auszumachen sind.

Analyse:

	E	MW	gef.
B	385,7	5,66	1,59
N	182,65	3,79	2,91

Aus dem Pentanfiltrat erhält man durch Destillation 1,5 g $Ph_2BNMeSiMe_3$ (16%) vom $Kp_{0,01}$ = 85-87°. Es blieb nur sehr wenig Destillationsrückstand.

Versuch 18: Darstellung von Ph_2B-NMe-$SnMe_3$

8,28 g (42,4 mMol) Ph_2BNHMe wurden in 50 ml THF bei ca 10° mit 26,8 ml 1,58 m LiBu-Lösung (Hexan) (42,4 mMol) umgesetzt. Diese Lösung tropfte bei Raumtemperatur langsam zu 8,45 g (42,4 mMol) Me_3SnCl in 60 ml Äther. Nach einstündigem Nachrühren wurde das LM abgezogen, der Rückstand mit 20 ml Äther versetzt, von ausgefallenem LiCl abfiltriert (gef. 1,6g; ber. 1,52g), das LM wieder verjagt und das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

1.) Kp_1 60-95°, 1,2 g
2.) Kp_1 98-118°, 0,5 g,
3.) Kp_1 118°, 7,19 g $Ph_2BNMeSnMe_3$

Fraktion 3 erwies sich als die gesuchte Verbindung, die sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlich ist. Redestillation im HV ergab $Kp_{0,01}$ 96-98°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 7,19 g (47,5%).

Analyse: $Ph_2BNMeSnMe_3$ = $C_{16}H_{22}BNSn$ (357,9)

	E	MW	gef.	ber.
C	439,88 r	-	51,6	53,70
H	" r	-	6,25	6,20
B	503,3	13,68	2,94	3,03
N	161,5	4,58	3,97	3,91
MG	344,9	0,238°	339	357,9

Versuch 19: Darstellung von Ph_2B-NMe-$SnMe_2Cl$

6,48 g (33,2 mMol) Ph_2BNHMe werden in 30 ml THF gelöst und mit 21,6 ml LiBu-Lösung (Hexan) (33,2 mMol) unter Rühren bei 0° metalliert. Die resultierende Lösung wurde in einem Tropftrichter auf 100 ml aufgefüllt und zu einer Lösung von 7,28 g (33,2 mMol) Me_2SnCl_2 in 30 ml Äther und 20 ml THF bei Raumtemperatur zugetropft. Nach mehrstündigem Rühren frittete man vom LiCl ab. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand im HV destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

1.) Bei einer ÖBT von 80-100° sublimierten weiße Kristalle von Me_2SnCl_2 in den Claisenaufsatz, die in ein Kölbchen ausgeschmolzen wurden. Identifizierung durch Mischschmelzpunkt (105°)
2.) $Kp_{0,01}$ 50-61°, 0,95 g
3.) $Kp_{0,01}$ 61°, 2,0 g ($PhMe_2SnCl$)
4.) $Kp_{0,01}$ 90-115°, 0,8 g
5.) $Kp_{0,01}$ 120°, 0,65 g (kristallisiert teilweise aus)
6.) Im Kühler kristallisierte eine Substanz aus, die in ein Kölbchen übergeschmolzen wurde. Außerdem fiel in reichlicher Menge ein Destillationsrückstand an.

Die Fraktionen 2 und 4 wurden wegen des breiten Siedebereiches und der geringen Menge nicht weiter untersucht.

Fraktion 3 erwies sich als $PhMe_2SnCl$, das durch etwas Ph_2BNHMe verunreinigt war.

Analyse: $PhMe_2SnCl = C_8H_{11}ClSn$ (261,34)

Cl: E = 80,3 MW = 2,65 gef.: 11,7 ber.: 13,57

PMR: σ_{Ph} = -7,5 ppm σ_{MeSn} = -0,89 ppm (LM und Standard: CH_2Cl_2 ≙ 5,30 ppm)

Flächenverhältnis: gef.: 4,8:6; ber.: 5:6

Die Fraktionen 5 und 6 enthielten die gesuchte Verbindung. Die kristallinen Substanzen wurden vereinigt und aus 6 ml C_6H_{12} umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden noch zweimal aus ca 3 ml C_6H_{12} umkristallisiert. Die Ausbeute an praktisch reiner, hydrolyseempfindlicher Substanz betrug 0,7 g (6%), Smp 99-103°.

Analyse: Ph_2B-NMe-$SnMe_2Cl = C_{15}H_{19}BClNSn$ (378,30)

	E	MW	gef.	ber.
C	356,3 f	-	46,28	47,62
H	" f	-	4,81	5,06
Cl	57,9	1,515	9,29	9,37
N	111,7	3,04	3,81	$3,70_3$

Versuch 20: Darstellung von N-Trimethylsilyltriazaboradekalin

14,65 g (105,5 mMol) H_2TABD, gelöst in 200 ml Pentan, wurden bei -10° mit 66,7 ml einer 1,58 m LiBu-Lösung (105,5 mMol) in Hexan metalliert. Die entstandene Suspension rührte noch 2 Stdn. bei ZT nach. Es tropften danach 13,9 g Me_3SiCl (11,6 mMol; 10% Überschuß) zu und wurde über Nacht weitergerührt. Vom weißen Niederschlag wurde abgehebert, das LM abgezogen und der flüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Ergebnis:

1.) Kp_1 30-42°, 0,8 g
2.) Kp_1 42-60°, 2,0 g
3.) Kp_1 60-61°, 3 Tropfen
4.) Kp_1 61°, 11,2 g HTABD-$SiMe_3$

Fraktion 4 erwies sich als die gesuchte Verbindung.
Ausbeute: 48% d.Th.

Analyse: HTABD-$SiMe_3$ = $C_9H_{22}BN_3Si$ (211,2)

	E	MW	gef.	ber.
C	-	-	49,6	51,19
H	-	-	10,1	10,50
N	-	-	18,9	19,90
B	145,2	5,82	4,34	5,12
MG	267,7	0,304	205	211,2

Versuch zur Darstellung von Dimethylchlorsilyl-triazaboradekalin:

(Versuch 21) 5,41 g (38,9 mMol) H_2TABD, gelöst in 50 ml THF, wurden mit 24,6 ml 1,58 m LiBu-Lösung (38,9 mMol) metalliert. Die resultierende Lösung wurde bei -50° unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 10,7 g (83,8 mMol) Me_2SiCl_2 in 50 ml Pentan getropft. Nach mehrstündigem Stehen bei ZT wurde das

LM im Vakuum abgezogen, LiCl abgefrittet (1,23 g ≙ 74,6% d.Th.) und der dickflüssige Rückstand im HV destilliert. Im Schein der IR-Lampe ging bei 115° ca 1 ml eines zähen, farblosen Sirups über, der beim Abkühlen glasartig erstarrte.

Cl-Analyse: E = 102,7 mg MW = 3,35 ml gef.: 11,56
ber.: 15,35

Versuch 22: Bis(triazaboradekalyl)-dimethylsilan

4,75 g (34,2 mMol) H_2TABD wurden in 50 ml THF vorgelegt und 21,6 ml 1,58 m LiBu-Lösung(34,2 mMol; Hexan) zugetropft. Im Anschluß an die Metallierung wurden 2,21 g (17,1 mMol) Me_2SiCl_2 und 30 ml Pantan langsam unter gutem Rühren zugetropft. Die Lösung wurde mehrere Stunden nachgerührt. Vom ausgefallenen LiCl (1,1 g ≙ 76%) wurde abfiltriert, das LM verjagt und der Rückstand im HV destilliert. Ergebnis:

1.) Vorlauf $Kp_{0,01}$ bis 124°, 0,5 g (vorwiegend H_2TABD)
2.) $Kp_{0,01}$ 125°, 3,6 g
3.) etwas rotbrauner, zäher Rückstand

Fraktion 2, ein dickflüssiges, farbloses Öl, erwies sich als die gesuchte Verbindung.

Analyse: $(HTABD)_2SiMe_2 = C_{14}H_{32}B_2N_6Si$ (328,08)

	E	MW	gef.	ber.
C	-	-	51,42	51,25
H	-	-	9,64	9,83
B	141,6	8,12	6,22	6,61
N	-	-	23,23	25,62
MG	421,3	0,313°	315	328,08

Versuch 23: Darstellung von N-Trimethylstannyl-triazaboradekalin

7,45 g (53,5 mMol) H_2TABD wurden in 100 ml Äther vorgelegt und unter Rühren bei 0° 33,8 ml einer 1,58 m LiBu-Lösung (53,5 mMol) zugetropft. Die weiße Suspension wurde noch 1 Std. bei ZT gerührt und anschließend eine Lösung von 10,65 g Me_3SnCl (53,5 mMol) in 50 ml Äther unter kräftigem Rühren zugetropft.

Nach dreistündigem Rühren frittete man vom verunreinigten LiCl-Niederschlag ab (gef.: 3,1 g, ber.: 2,25 g). Das LM des Filtrats wurde im Vakuum verjagt und der ölige Rückstand im ÖV destilliert:

1.) Vorlauf Kp_1 30-75° (H_2TABD + Me_3SnCl)
2.) Hauptfraktion Kp_1 75-79°, 4,7 g
3.) ca 3 ml gelblicher, schmieriger Rückstand

Die Hauptfraktion wurde im HV redestilliert.

1.) Innerhalb von 30 Min. sublimierten 0,8 g H_2TABD in den Kühler (ÖBT konstant 80°)
2.) Vorlauf 0,4 g
3.) Hauptfraktion $Kp_{0,01}$ 65°, 3,9 g

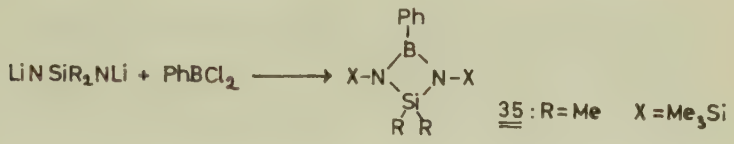
Analyse: HTABD-$SnMe_3$ = $C_9H_{22}BN_3Sn$ (301,82)

	E	MW	gef.	ber.
C	-	-	34,2	35,82
H	-	-	7,02	7,35
B	131,9	4,00	3,28	3,59
N	106,6	10,40	13,65	13,92
MG	348,8	0,280°	290	301,8

III. Versuche zur Darstellung von Diaza-sila- und Diaza-stanna-boretidinen

1. Allgemeines

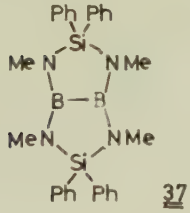
W.Fink[14] beschreibt ein B-Phenylderivat des Diazasila=boretidins 35, dessen Darstellung nach (26) erfolgte. Ein wei=



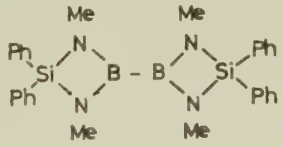
teres Derivat (36) wird zwar erwähnt[15], aber nicht charakte=risiert. Die Verbindungen werden als relativ stabil bezeichnet.

Ebenfalls eine Diazazilaboretidinstruktur 38 ziehen P.L. Wells und Roger W.Nelson[16] für ein nach (21) dargestelltes Produkt in Erwägung, obwohl die physikalischen Daten eher für die Struktur 37 sprechen.

$$2\ Ph_2Si(NHMe)_2 + (Me_2N)_2B\text{-}B(NMe_2)_2 \longrightarrow [Ph_2Si(NMe)_2]_2B_2 \qquad (27)$$

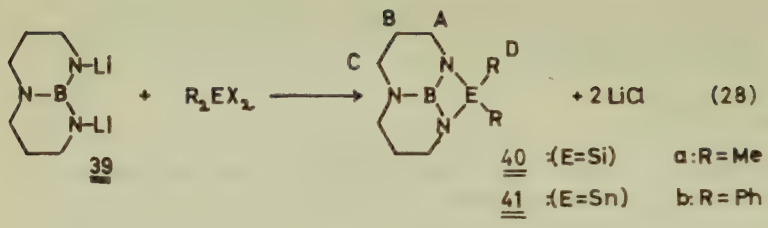


37



38

Wir erwarteten, über Bis-(N-lithio-amino)-borane gemäß (28) ebenfalls einen Zugang zu Diazasilaboretidinen 40 und den noch unbekannten Diaza-stannaboretidinen 41 zu finden. Das Dili=thiumtriazaboradekalin 39 schien als Ausgangsverbindung beson=ders geeignet, da es nicht nur in glatter Reaktion darstell=



bar, sondern selbst bei höheren Temperaturen stabil ist. Auch ist es wegen seines starren Molekülbaus wenig anfällig gegen Umaminierungs- und Spaltungsreaktionen, damit allerdings verbunden eine erniedrigte Flexibilität des BNE-Winkels.

2. Versuche zur Darstellung von Diazasilaboretidin-Derivaten

Die Umsetzung von Li_2TABD mit Me_2SiCl_2 nach (28) (Versuch 24) ergibt nicht das gesuchte Ringsystem 40a. Stattdessen fällt ein harzartiges Produkt an. Das für dieses Produkt in Benzollösung gefundene Molgewicht von 575 entspricht dem für ein trimeres $TABDSiMe_2$ berechnetes Molgewicht (585,4). Damit liegt gegebenenfalls eine $(BNSiN)_3$-Zwölfringstruktur vor.

Bei der Umsetzung von Li_2TABD mit Ph_2SiCl_2 (Versuch 25) erhält man eine pulvrige Substanz, die auf Grund des in Benzol bestimmten Molgewichts ebenfalls trimeres $TABDSiPh_2$ darstellt (gef.: 850, ber.: 819,8), obwohl hier wegen der im Vergleich zu Methyl - sperrigeren Phenylgruppen die BNSiN-Vierringstruktur bevorzugt sein sollte. $(TABDSiMe_2)_3$ ließ sich weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation reinigen, während $(TABDSiPh_2)_3$ zwar ein kristallines Aussehen hat, das Schmelzverhalten aber ebenfalls mehr für einen amorphen Charakter spricht. Da es nicht gelingt, ein Kalottenmodell zu bauen, in dem ein planares TABD-Skelett vorliegt - normale kovalente Bindungen und Winkel vorausgesetzt -, darf die Zwölfringstruktur der beiden Verbindungen trotz befriedigender NMR-Spektren (Tabelle 14) und Analysen als noch nicht restlos gesichert gelten.

Tabelle 14: NMR-Spektren der Verbindungen 40a und 40b

Verb.	δ^1H (ppm)		Flächen= verhältn.	Zuord= nung	LM (Standard)	δ^{11}B (ppm)
40a	2,8	M	8,3	A + C	C_6H_6	-23,3
	1,7	M	4,2	B	(iTMS)	(THF)
	0,18	S				
	0,14	S	6,0	D		
40b	7,34	M	10	D	CH_2Cl_2	-24
	2,8	M	8,4	A + C	(CH_2Cl_2)	sehr breit
	1,7	M	4,5	B		(Benzol)

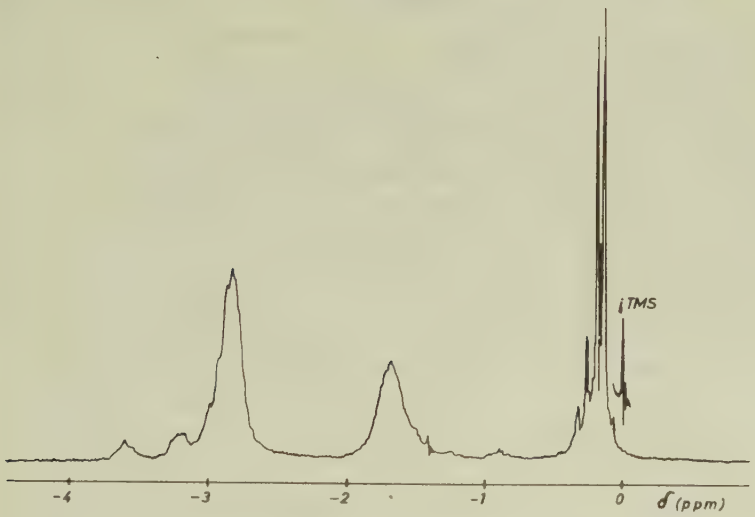
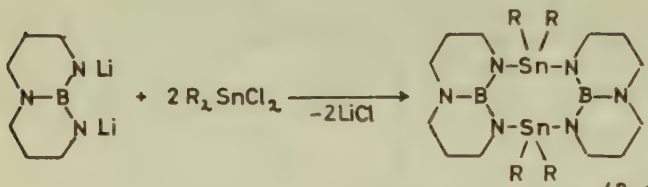


Abb. 14: PMR-Spektrum von $(TABDSiMe_2)_3$

3. Versuche zur Darstellung von Diazastannaboretidin-Derivaten

Auch Umsetzungen von Li_2TABD mit R_2SnCl_2 (R=CH_3,Ph) führen nicht zu den erwarteten Vierringverbindungen 41a und 41b. Statt dessen bilden sich gemäß (29) die dimeren Verbindungen

42 in Ausbeuten bis 60%. Die Heterocyclen lassen sich aus Ben=



(29)

42 a R=Me
b R=Ph

zol bzw. Cyclohexan umkristallisieren und fallen in farblosen, glänzenden Kristallen an. Einige physikalische Eigenschaften sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Physikalische Daten der Verbindungen 42a,b

Verbindung	Smp. [°C]	Molgewicht gef.	ber.
$(TABDSnMe_2)_2$	190-195	571 (Massensp.)	571,5
$(TABDSnPh_2)_2$	152	850 (Kryosk.)	819,8

Tabelle 16: NMR-Werte von $(TABDSnR_2)_2$

Verbindung	δ^1H (ppm) Standard: CH_2Cl_2 ($\delta_{CH_2Cl_2}$= 5,30 ppm)	Zuord= nung	Flächenver= hältnis gef.	ber.	$\delta^{11}B$
R = Me (in CCl_4)	M ~ 2,8	A + C	8	8	-26,6 (CCl_4)
	M ~ 1,7	B	3,9	4	
	S - 0,32	Me	5,6	6	
R = Ph (in CH_2Cl_2)	M - 7,60	Ph	5,0	5	-26,8 (CH_2Cl_2)
	M - 7,36				
	T - 2,96	A + C	3,9	4	
	Qi - 1,62	B	2,1	2	

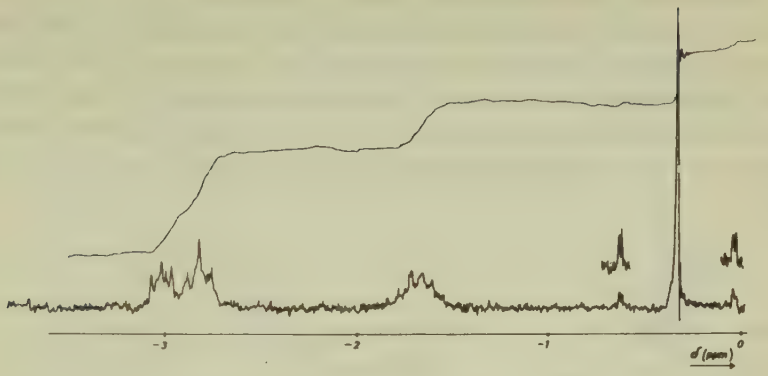


Abb. 15: PMR-Spektrum von $(TABDSnMe_2)_2$

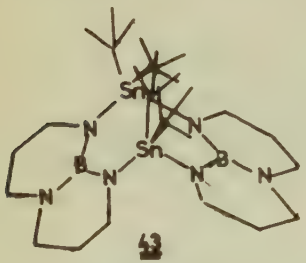
Beide Verbindungen sind nur mäßig hydrolyseempfindlich. $(TABDSnMe_2)_2$ läßt sich im HV unzersetzt sublimieren.

Die NMR-Daten sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Auffallend ist, daß die δ^{11}B-Signale von $(TABDSnR_2)$ gegenüber jenen von H_2TABD um ca 4,5 ppm bei niedrigerem Feld liegen. Diese ungewöhnlich starke Verschiebung kann schwerlich allein über dp-π-Wechselwirkungen erklärt werden (vergleiche auch Kap.II), zumal auch bei der Verbindung $TABDSi_2Me_4$ (vergl. 72 S.90) die Verschiebung zu niedrigerem Feld erheblich geringer ist (vergl. Kap.V, Tabelle 19). Daher scheint ein anderer, strukturbedingter Effekt wirksam zu sein.

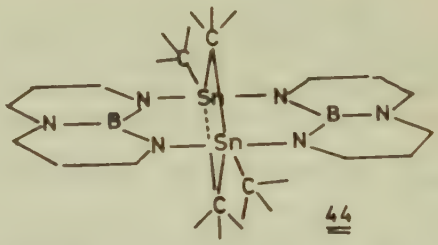
4. Struktur der oligomeren Diazasila- bzw. stannaboretidinen

Es liegt nahe, eine hausdachförmige Struktur 43 mit sp^3-hybridisierten Zinn für die Verbindung des Typs 42 anzunehmen. Eine Betrachtung von Kalottenmodellen zeigt jedoch, daß sich je zwei Zinn-Methyl- bzw. Zinn-Phenylgruppen sehr stark behindern und sich ihre Wirkungsbereiche überlagern. In Betracht ziehen sollte man daher auch eine ebene Struktur 44 mit Mehrzentrenbindung, da diese eine sterische Entlastung mit sich bringt. Die Koordinationszahl 5 ist für Zinn keineswegs selten

und brückenständige CH_3-Gruppen sind nicht ungewöhnlich. Das PMR-Spektrum (Abb.14) steht mit beiden vorgeschlagenen Strukturen in Einklang, da die brückenständigen Gruppen normalerweise leicht austauschen. Ein Tieftemperaturspektrum, das evt. eine Entscheidung bringen könnte, wird durch die geringe Löslichkeit von 42a in geeignetem Lösungsmittel vereitelt.



43

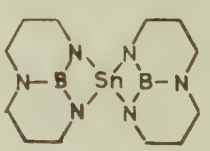


44

Im Prinzip Analoges muß auch für die trimeren Diazasilaboretidine gelten, da auch hier bei Erhalt eines planaren TABD-Systems kein Zwölfring mit alternierender NSiNB-Atomfolge aufgebaut werden kann. Die "glasartige" Konsistenz der Verbindungen spricht vielmehr für ein Gemisch mehrerer geometrischer Isomeren, die sich unter Zugrundelegung der bei den Stannaderivaten diskutierten Bindungsmöglichkeiten konstruieren lassen.

5. Zur Reaktion von Li_2TABD mit $SnCl_4$

Die Umsetzung von Li_2TABD mit $SnCl_4$ im Molverhältnis 2:1 (Versuch 28) könnte einer Spiroverbindung 45 liefern. Nach den bereits vorher beschriebenen Ergebnissen, ist die Existenz einer derart einfachen, sich von H_2TABD ableitenden Molekel aber wenig wahrscheinlich. Die Analysendaten und das gefundene Molgewicht stimmen allerdings mit den für das Ätherat $[(TABD)_2Sn]_2 \cdot 2$ THF berechneten Werten überraschend gut über-



45

ein, also für ein dimeres, THF-haltiges $Sn(TABD)_2$. Das ^{11}B-NMR-Signal der äußerst hydrolyseempfindlichen Substanz findet sich bei -25,7 ppm und ist sehr breit. Das PMR-Spektrum (vergl. Abb.16) zeigt drei breite, nicht aufgelöste Multipletts im Bereich von -3, -2,5 und -2 ppm, weshalb es für die Strukturdiskussion wenig Anhaltspunkte liefert.

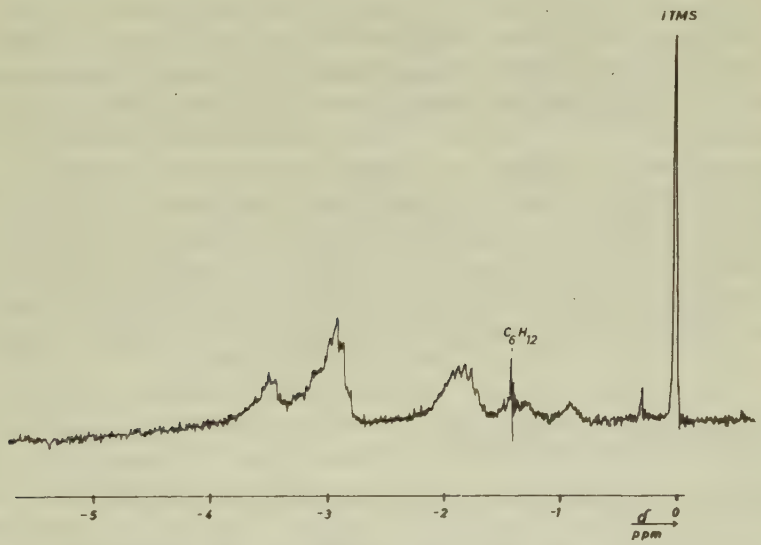


Abb. 16: PMR-Spektrum von $[(TABD)_2Sn]_2 \cdot 2$ THF

6. Diskussion

Wie die vorstehend beschriebenen Ergebnisse zeigen, führte keine der untersuchten Reaktionen zu einem Vierringsystem. Dies dürfte auf die sehr große Ringspannung zurückzuführen sein, die resultieren würde, wenn dem starren und planaren Triazaboradekalinsystem ein Vierring ankondensiert würde, da dies eine wesentliche Deformation des NBN-Winkels von 120° mit sich brächte. Kalottenmodelle der von W.Fink dargestellten Derivate 35 und 36 zeigen, daß sich die sperrigen Phenylgruppen am Bor und die ebenfalls sehr sperrigen Trimethylsilylgruppen am Stickstoff gegenseitig so stark behindern,

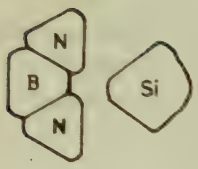


Abb. 17: Stuartkalottenmodell des Diazasilaboretidins

daß eine erhebliche Winkeldeformation die Folge sein muß und nur diese die Stabilität dieser Derivate bewirkt, wenn man einmal von einer Umhybridisierung absieht. Auch Arbeiten von H.Schmidbaur[17)18)19)] zeigen, daß sperrige Substituenten, insbesondere am Stickstoff, die Bildung anorganischer Diazetidine mit SiNSiN-, AlOAlO-, AlNAlN- und SiNAlN-Gerüst begünstigen. In den von uns untersuchten Fällen leisten sperrige Substituenten am Silizium bzw. Zinn keinen Beitrag zur Stabilität eines Vierringsystems,eine Tatsache, die bei Betrachtung des Kalottenmodells (Abb.17) ohne weiteres verständlich wird.

7. Beschreibung der Versuche

Versuch 24: Umsetzung von Li_2TABD mit Me_2SiCl_2 (1:1)

Eine aus 9,11 g (65,5 mMol) H_2TABD in 110 ml THF und 83,0 ml 1,58 m LiBu-Lösung in Hexan (131 mMol) bereitete Lösung von Li_2TABD und eine Lösung von 8,45 g (65,5 mMol) Me_2SiCl_2 in 50 ml THF tropften gleichzeitig unter Rühren zu gleichen Teilen in 50 ml vorgelegtes THF bei 0°. Das LM wurde abdestilliert, der Rückstand mit Pentan versetzt und vom ungelösten LiCl abgefrittet (5,05 g; 92%). Das Pentan wurde i.Vak. verjagt. LM-Reste sind vom Produkt infolge starker Blasenbildung schwierig zu entfernen. Ausbeute: 13,3 g (104%). Zurück blieb eine hochviskose, fast glasartige Substanz.

Analyse: (TABDSiMe$_2$)$_3$ = $C_{24}H_{54}B_3N_9Si_3$ (585,48)

	E	MW	gef.	ber.
B	125,3	5,92	5,12	5,54
N	89,8	12,94	20,2	21,53
MG	307,2	0,125[4]	575	585,5

Die Substanz läßt sich weder durch Kristallisation noch durch Destillation im HV (CBT bis 200°) reinigen. Das Versuchsergebnis war stets reproduzierbar, jedoch gelang es in keinem Fall, ein kristallines Produkt zu erhalten.

Versuch 25: Umsetzung von Li_2TABD mit Ph_2SiCl_2

8,60 g (34,0 mMol) Ph_2SiCl_2 wurden in 80 ml Äther bei 0° vorgelegt und eine aus 4,72 (34,0 mMol) H_2TABD in 60 ml THF/Äther und 29,2 ml 2,324 m LiBu-Lösung (68 mMol) bereitete Lösung von Li_2TABD unter Rühren zugetropft. Nach zweistdg. Nachrühren bei ZT wurde vom ausgefallenen LiCl abgefrittet (2,6 g LiCl ≙ 90%). Beim Einengen des Filtrats i.Vak. blieb ein sirupartiger Rückstand zurück, der letzte LM-Reste hartnäckig festhielt. Dieser wurde mit 60 ml Pentan extrahiert. Etwas zähschmierige Substanz, die beim leichten Abkühlen der Lösung ausfiel, wurde verworfen. Das geklärte Filtrat schied bei -78° eine schneeweiße Substanz aus, die auf der Kühlfritte isoliert mit wenig Pentan gewaschen und im ÖV von LM-Resten befreit wurde. Das erhaltene Produkt ließ sich zu einem Pulver mit kristallinen Aussehen zerstoßen, das aber auf Grund seines Schmelzverhaltens offenbar nur glasartige, amorphe Beschaffenheit aufweist. Ausbeute bei einmaliger Extraktion 0,8 g TABDSiPh$_2$: 0,8 g (3,5%). Schmelzverhalten: Ab ca 75° leichtes Sintern. Starkes Sintern um 90°. Bei 93° entstand ein zäher Schaum.

Die Verbindung zerfließt mit wenig Pentan zu einem Sirup, der sich im Vakuum schaumartig aufbläht und erstarrt.

Analyse: $C_{54}H_{66}B_3N_9Si_3$ (977,93)

	E	MW	gef.	ber.
C	314,3 f	-	65,36	67,7
H	"	-	7,30	6,95
B	80,3	3,79	5,12	5,54
N	314,3 f	-	10,59	13,15
MG	91,8	0,025°	900	957,93

Versuch 26: Umsetzung von Li_2TABD mit Me_2SnCl_2

Eine aus 5,80 g (41,7 mMol) H_2TABD in 50 ml THF und 74,8 ml einer 1,115 m ätherischen LiMe-Lösung (83,5 mMol) hergestellte Lösung von Li_2TABD (aufgefangen 2100 ml CH_4 bei 18° und 755 Torr, 100%) und eine Lösung von 9,15 g (41,7 mMol) Me_2SnCl_2 in 50 ml THF wurden gleichzeitig unter Rühren in 50ml vorgelegtes THF getropft. Das LM wurde danach vollständig abgezogen, der Rückstand mit 20 ml Benzol digeriert, die ausgefallene Substanz abgefrittet und dreimal mit je 10 ml Benzol gewaschen. Ausbeute: 11,3 g weißer Kristalle als Gemisch von LiCl und $(TABDSnMe_2)_2$ (Filtratrückstand: 5,3 g gelbes, sirupartiges Öl). $(TABDSnMe_2)_2$ wird auf der Extraktionsfritte von LiCl mit heißem Benzol extrahiert und kristallisiert aus Benzol in feinen, glänzenden Kristallen. Ausbeute: 7,0 g (59%). Ausbeute an LiCl: 3,12 g (89%). Smp. 190-195°

Analyse: $C_{16}H_{36}B_2N_6Sn_2$ (571,5)

	E	MW	gef.	ber.
C	255,6 f	-	42,74	33,63
H	"	-	6,22	6,35
B	158,8	5,33	3,63	3,79
N	255,6 f	-	14,72	14,71
Sn	112,3	52,2	36,6	41,54

Aus dem Massenspektrum ergibt sich ein Molgewichtvon 571.

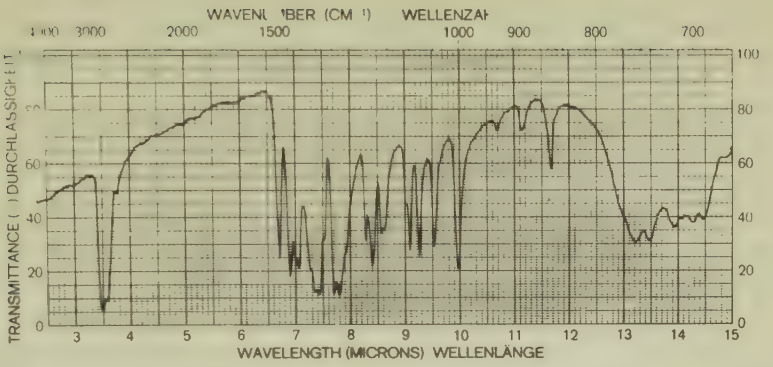


Abb. 18: IR-Spektrum von $(TABDSnMe_2)_2$ (in Nujol)

Versuch 27: Umsetzung von Li_2TABD mit Ph_2SnCl_2

Eine aus 4,15 g (29,8 mMol) H_2TABD in 50 ml THF und 25,6 ml 2,324 m LiBu-Lösung in C_6H_{12} (59,6 mMol) bereitete Lösung von Li_2TABD und eine Lösung von 10,24 g Ph_2SnCl_2 tropften innerhalb von 2 Stdn. gleichzeitig im äquimolaren Verhältnis in 30 ml vorgelegtes THF. Nach 30minütigem Nachrühren wurden das LM abdestilliert und LM-Reste im ÖV abgezogen. Der Rückstand wurde mit 50 ml Benzol versetzt und vom ausgeschiedenen LiCl abgefrittet (Ausbeute: 2,45 g ≙ 98%). Danach befreite man das Filtrat im ÖV weitgehend von LM-Resten. Der sirupartige Rückstand schied nach Zugabe von ca 10 ml C_6H_{12} im Verlaufe einer Woche feine, farblose, glitzernde Kriställchen von $TABDSnPh_2$ aus, deren Menge in der Tiefkühltruhe weiter zunahm. Die Verbindung wurde abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Sie ist löslich in Benzol, PÄ und CH_2Cl_2. Die Ausbeute betrug 2,2 g (18%). (Aus dem Filtrat läßt sich eine weitere Kristallfraktion gewinnen.)
Smp. 152° (Sintern ab 146°)

Analyse: $C_{36}H_{44}B_2N_6Sn_2$ (819,8)

	E	MW	gef.	ber.
C	410,9 γ	-	52,86	52,74
H	"	-	5,50	5,41
B	115,4	2,64	2,44	2,64
N	410,9	-	9,75	10,25
MG	229,1	$\Delta T=0{,}063^{\circ}$	850	819,8

Versuch 28: Umsetzung Li_2TABD mit $SnCl_4$ (2:1)

3,20 g (12,4 mMol) $SnCl_4$ wurden in 100 ml Pentan vorgelegt und unter Rühren und Kühlen bei 0° eine Lösung von 24,8 mMol Li_2TABD, hergestellt aus 3,45 g (24,8 mMol) H_2TABD in 50 ml THF und 31,4 ml 1,58 m LiBu-Lösung (50 mMol), langsam zugetropft und noch 1 Std. bei ZT nachgerührt, danach vom LiCl abfiltriert. Der chlorfreie Filtratrückstand, ein hydrolyseempfindliches weißes Pulver, ist gut löslich in Benzol und THF und mäßig löslich in Pentan. Zur Reinigung wurde das Produkt mit 30 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Die Substanz sinterte ab ca 150° unter Zersetzung.

Analyse: $[(TABD)_2Sn]_2 \cdot 2\ THF = C_{32}H_{64}B_4N_{12}O_2Sn_2$ (929,66)

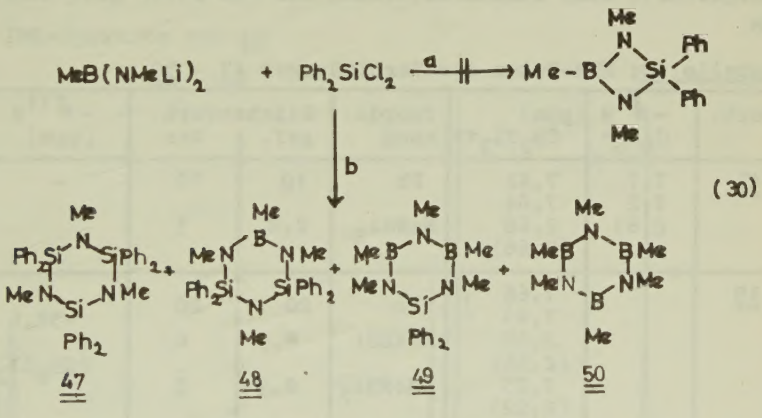
	E	MW	gef.	ber.
B	171,6	6,48	4,09	4,66
N	40,15	5,44	18,95	18,08
Sn	81,6	26,25	25,3	25,54
MG	194,9	$0{,}050^{\circ}$	900	929,66

IV. Zur Darstellung von Silaborazol-Derivaten

1. Darstellung von B-Methyl-Si-Phenyl-Silaborazolen

Im Kapitel III wurden Versuche beschrieben, durch Umsetzung von Dilithiumtriazaboradekalin mit R_2ECl_2 (E = Si, Sn; R = Me, Ph) zu Derivaten des Diazasilaboretidins zu gelangen. Dieser Weg erwies sich als nicht gangbar, da das starre Gerüst des Triazaboradekalins keine wesentliche Deformation des NBN-Winkels zuläßt. Das Diazasilaboretidin wird erst zugänglich, wenn sperrige Substituenten insbesondere am Stickstoff sowie am Bor eine Deformation der NBN- und SiNB-Winkel erzwingen.

Wir glaubten jedoch durch Übergang auf ein weniger starres Aminoborangerüst gemäß (30a) dennoch Sila- bzw. Stannadiazaboretidine darstellen zu können. Dazu setzten wir Bis(lithiomethylamino)-methylboran mit Diphenylchlorsilan um:



(30)

Jedoch ließ sich das gesuchte Diazaboretidin 46 in dem anfallenden Substanzgemisch nicht auffinden (Versuch 29).

Hingegen bildeten sich neben dem Cyclotrisilazan 47 und dem Hexamethyl-borazol 50 die beiden Silaborazole Cyclo-2,4-disila-6-bora-triazan 48 und Cyclo-2-sila-4,6-dibora-triazan 49. Alle Verbindungen konnten in annähernd gleichem Molverhältnis isoliert werden (47:48:49:50 = 1,5:1,2:1,0:1,3). Die Ausbeuten bezogen auf Si bzw. B sind in Tabelle 17 zusammen-

Lebenslauf

Am 13.10.1940 wurde ich als Sohn des Diplomkaufmanns Dr. E.Geisler und seiner Ehefrau Irma, geborene Seifert, in Berlin geboren.

Von Ostern 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Realschule zu Neunkirchen, Krs. Siegen. 1953 wechselte ich auf das Städtische Gymnasium in Siegen über, an dem ich im März 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1961 immatrikulierte ich mich an der Universität Marburg. Am 31.10.1963 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, am 6.5.1966 die Hauptprüfung ab und war seitdem mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth beschäftigt.

1968 heiratete ich die in Glatz (Schlesien) geborene Margit Franke.